



**Universidade de Aveiro** Departamento de Ambiente e Ordenamento  
2009

**João Vasco Pais  
Oliveira e Silva**

**MODELIZAÇÃO CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO  
ANAERÓBIA DE UM EFLUENTE LÁCTICO**



**João Vasco Pais  
Oliveira e Silva**

## **MODELIZAÇÃO CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE UM EFLUENTE LÁCTICO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

## **o júri**

Presidente

**Prof. Doutor Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja**  
professor associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Arguente Principal

**Prof. Doutor Cheng Chia-Yau**  
professor auxiliar convidado da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador

**Prof. Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela**  
professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Co-Orientador

**Prof. Doutora Maria Helena Gomes de Almeida Gonçalves Nadais**  
professora auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, quero agradecer à minha orientadora, a Prof. Doutora Isabel Capela, pelo apoio prestado e pelo sentido crítico, que me permitiu elaborar este trabalho. Agradeço igualmente o apoio prestado pela minha co-orientadora, a Prof. Doutora Helena Nadais.

Deixo um agradecimento especial ao Flávio Silva, cujas indicações em muito contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço também aos meus colegas de curso, em especial ao João Fradinho e ao Gonçalo Ramalhosa, pela amizade e enorme companheirismo.

Agradeço às pessoas que me apoiam em todos os momentos da minha vida, os meus pais, João Manuel e Maria Angelina, e a minha querida irmã Ana Rita.

Por último, mas não menos importante, um agradecimento à minha namorada, que está sempre disponível e que tem a paciência necessária para me aturar, nos bons e nos maus momentos.

## palavras-chave

Degradação anaeróbia; modelização matemática; modelos cinéticos; velocidade específica de degradação do substrato; efluente láctico.

## Resumo

A degradação anaeróbia é uma das técnicas mais usadas no tratamento de efluentes industriais de elevada carga orgânica, tendo várias vantagens sobre outro tipo de processos. Embora assente em processos biológicos que reflectem a actividade de microorganismos e sejam, por isso, bastante complexos, o seu comportamento pode ser previsto recorrendo à modelização matemática. Neste trabalho, procedeu-se à modelização da cinética da degradação anaeróbia de efluentes de indústrias de lacticínios que contêm substâncias potencialmente inibidoras como as proteínas, principalmente a caseína, e os ácidos gordos de cadeia longa produzidos pela hidrólise dos lípidos. Para isso, recorreu-se a um programa informático, o Scientist<sup>®</sup>, que permite o ajuste de vários modelos cinéticos a dados de entrada, nomeadamente a velocidade específica de degradação do substrato em função do tempo, podendo-se assim obter valores para as velocidades máximas de degradação e outros parâmetros cinéticos, para diferentes ensaios laboratoriais. Os dados usados foram obtidos através da degradação anaeróbia de um efluente sintético constituído por leite meio gordo que simulava um efluente láctico. O modelo com melhor qualidade de ajuste foi o modelo de Haldane, que traduz uma inibição pelo substrato, podendo assim ser considerado, entre os vários modelos aplicados, o que melhor traduz, em termos cinéticos, o processo de degradação anaeróbia do efluente em causa. As inibições referentes a cada modelo testado não se fizeram sentir, excepto para o modelo de Haldane com inibição pelo substrato. Foi também estudada a influência da concentração de biomassa e de substrato, bem como a adaptação da biomassa ao substrato na velocidade específica de degradação do mesmo. Verificou-se que o aumento da concentração de substrato provocou um aumento da velocidade específica de degradação até um valor máximo dado pelo modelo de Haldane para os dois tipos de biomassa testados. O aumento da concentração de biomassa provocou um decréscimo na velocidade específica máxima de degradação do substrato, também para os dois tipos de biomassa. Também se verificou a existência de adaptação da biomassa ao substrato, já que as velocidades específicas máximas de degradação para a biomassa adaptada foram superiores às observadas para a biomassa não adaptada.

**keywords**

Anaerobic digestion; mathematical modelling; kinetic models; specific velocity for substrate degradation; dairy effluent.

**abstract**

Anaerobic digestion is one of the most common techniques used for the treatment of industrial effluents with high concentrations of organic matter, with several advantages over other kind of processes. Although based on biological processes that reflect bacteria activity and, therefore, are very complex, its behaviour can be predicted by mathematical modelling. This work consists on the modelling of the kinetics of anaerobic digestion of dairy effluents which contain potentially inhibitory substances like proteins, most of all caseine, and long chain fatty acids produced by the hydrolysis of the lipids. For that, it was used a software, the Scientist<sup>®</sup>, which allows the fitting of several kinetic models to entry data, namely the specific velocity of substrate degradation versus time, where it was obtained values for the maximum specific velocity for substrate degradation and other kinetic parameters. The data used were obtained for the anaerobic degradation of a synthetic effluent constituted of semi skimmed milk, simulating a dairy effluent. The model with the best fitting was the Haldane model, that associates inhibition by the substrate, and so, among the other models applied, is the one that better simulates the kinetics of the anaerobic digestion of the studied effluent. The inhibitions associated with the tested models weren't detected, except for the Haldane model with the inhibition by the substrate. It was also studied the influence of biomass and substrate concentrations, as well as the adaptation of the biomass to the substrate on the specific velocity of degradation. It was observed that the increase of the substrate concentration caused an increase of the specific substrate degradation until a maximum was reached, given by Haldane model for both types of biomass. The increase of biomass concentration caused a decrease on the maximum specific velocity of substrate degradation for both biomass (adapted and non-adapted). It was also verified the existence of biomass adaptation to the substrate, because the maximum specific velocities for substrate degradation for the adapted biomass were higher than those observed for the non-adapted biomass.

## **ÍNDICE**

Índice de Figuras.....	2
Índice de Tabelas.....	4
Lista de símbolos e abreviaturas .....	5
1. INTRODUÇÃO.....	7
1.1. Enquadramento.....	7
1.2. A indústria de laticínios.....	8
1.3. Degradação anaeróbia.....	10
1.4. Variáveis operatórias e ambientais .....	14
2. OBJECTIVOS .....	17
3. MODELIZAÇÃO CINÉTICA .....	19
3.1. Importância da modelização .....	19
3.2. Cinética da degradação anaeróbia .....	20
3.3. Metodologia.....	27
4. RESULTADOS .....	35
4.1. Cálculo das velocidades de degradação.....	35
4.2. Aplicação dos modelos cinéticos .....	43
4.2.1. Biomassa não adaptada .....	43
4.2.2. Biomassa adaptada .....	49
4.2.3. Comparação entre biomassa não adaptada e adaptada .....	53
5. CONCLUSÕES.....	57
BIBLIOGRAFIA .....	59

## Índice de Figuras

Figura 1 - Fases da degradação anaeróbia e compostos envolvidos, expressos em percentagem de CQO.....	11
Figura 2 - Representação gráfica do modelo de Monod.....	22
Figura 3 - Curvas cinéticas do modelo de Haldane sem inibição e com inibição. 24	
Figura 4 - CQO em função do tempo e representação da maior derivada. ....	30
Figura 5 – Menu inicial do <i>Scientist</i> <sup>®</sup> . Dados de entrada (S e v) e script do modelo aplicado (Monod).....	32
Figura 6 – Ajuste dos dados de entrada no <i>Scientist</i> <sup>®</sup> (obtenção dos parâmetros cinéticos). ....	33
Figura 7 – Curva cinética do modelo de Monod .....	33
Figura 8 – Obtenção do valor de $r^2$ no <i>Scientist</i> <sup>®</sup> . ....	34
Figura 9 - Gráfico dos valores de S em função do tempo, para o ensaio NA (X=20, S=15). ....	36
Figura 10 – Valores experimentais e linhas de tendência adicionadas. ....	37
Figura 11 – Curvas de degradação para a biomassa não adaptada, com X=20 e S=15. ....	38
Figura 12 – Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada (X=5gSSV/L). ....	44
Figura 13 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada (X=10gSSV/L). ....	44
Figura 14 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada (X=13gSSV/L). ....	44
Figura 15 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada (X=20gSSV/L) .....	45
Figura 16 - Curvas cinéticas para o modelo de Haldane, para a biomassa não adaptada.....	47
Figura 17 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa adaptada (X=1gSSV/L). ..	49
Figura 18 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa adaptada (X=3gSSV/L). ..	49
Figura 19 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa adaptada (X=5gSSV/L). ..	50
Figura 20 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada (X=10gSSV/L). ....	50



Figura 21 - Curvas cinéticas para o modelo de Haldane, para a biomassa adaptada. ....	52
Figura 22 – Curvas cinéticas do modelo de Haldane, para $X=5000$ . ....	54
Figura 23 – Curvas cinéticas do modelo de Haldane, para $X=10000$ . ....	54

## **Índice de Tabelas**

Tabela 1 – Alguns dados referentes a características gerais de efluentes de indústrias de laticínios (adaptado de Demirel et al., 2005). .....	9
Tabela 2 – Matriz experimental dos ensaios realizados. ....	28
Tabela 3 – Scripts correspondents a cada modelo cinético. ....	32
Tabela 4 – Valores da concentração de substrato e correspondente tempo de operação, para o ensaio NA (X=20, S=15).....	36
Tabela 5 – Valores obtidos através do ajuste no <i>Origin50</i> . ....	38
Tabela 6 – Valores da velocidade específica, para cada ajuste. ....	41
Tabela 7 – Velocidades específicas obtidas para cada ensaio. ....	42
Tabela 8 - Valores obtidos para os parâmetros cinéticos e $r^2$ , para a biomassa não adaptada.....	46
Tabela 9 - Valores obtidos através do ajuste com o modelo de Haldane, para a biomassa não adaptada. ....	47
Tabela 10 – Valores de $S_m$ , $v_m$ e $v_{esp,max}$ referentes à biomassa não adaptada, para os vários ensaios.....	48
Tabela 11 - Valores obtidos para os parâmetros cinéticos e $r^2$ , para a biomassa adaptada.....	51
Tabela 12 - Valores obtidos através do ajuste com o modelo de Haldane, para a biomassa adaptada. ....	52
Tabela 13 - Valores de $S_m$ , $v_m$ e $v_{esp,max}$ referentes à biomassa adaptada, para os vários ensaios.....	53
Tabela 14 – Valores bibliográficos para os parâmetros cinéticos $v_{max}$ e $K_s$ . .....	55

### **Lista de símbolos e abreviaturas**

CBO - carência bioquímica de oxigênio

CQO - carência química de oxigênio

H - coeficiente de resistência à transferência de massa

K - coeficiente de inibição de Contois

K<sub>a</sub> - constante de ionização

K<sub>d</sub> - coeficiente de respiração endógena

K<sub>i</sub> - coeficiente de inibição de Haldane

K<sub>s</sub> - coeficiente de saturação

S - concentração de substrato

S<sub>m</sub> – concentração de substrato à qual ocorre velocidade máxima de degradação

t - tempo

v - velocidade de degradação do substrato

v<sub>m</sub> - degradação de substrato máxima na presença de inibição

v<sub>max</sub> - velocidade máxima de degradação do substrato

v<sub>esp</sub> - velocidade específica de degradação do substrato

v<sub>esp,max</sub> - velocidade específica máxima de degradação do substrato

X - concentração de microorganismos

Y - taxa específica de crescimento dos microorganismos

μ - velocidade específica de crescimento microbiano

μ<sub>max</sub> - velocidade específica máxima de crescimento microbiano

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1. Enquadramento**

Existe, na actualidade, a consciência generalizada de que as águas residuais provenientes de zonas industriais afectam directamente o estado ambiental das massas de água que as recebem. Foi uma consciência criada da pior maneira pois só após os impactes ambientais nas bacias hidrográficas, provocados em grande parte pelas elevadas cargas orgânicas recebidas, se tornarem visíveis, é que se começou a pensar que havia algo a mudar. Antigamente, pensava-se que a diluição que o efluente industrial sofria ao ser descarregado no rio era suficiente para evitar efeitos nocivos ao meio ambiente, o que obviamente não corresponde à verdade.

Com a crescente percepção da necessidade de haver desenvolvimento sustentável, que alie as vertentes económica, social e ambiental, tornou-se necessário desenvolver técnicas eficientes no tratamento de efluentes industriais, que não fossem nocivas ao meio ambiente e ao mesmo tempo não representassem custos elevados. Neste contexto, os processos anaeróbios, nos quais se recorre à capacidade de degradação da matéria orgânica por parte de microorganismos na ausência de oxigénio, adquiriram uma crescente importância, já que apresentam algumas vantagens em relação ao tratamento aeróbio.

O tratamento aeróbio, que sempre foi bastante utilizado no tratamento de águas residuais, tem várias desvantagens relevantes quando comparado com o processo anaeróbio, como por exemplo necessidades energéticas relativamente altas e maior produção de lamas (Leitão et al., 2005). A vantagem económica do tratamento anaeróbio resulta sobretudo do facto de o equipamento de arejamento usado nos processos aeróbios, bastante caro, não ser necessário (Foresti et al., 2006). Outro atractivo do tratamento anaeróbio é que um digestor pode ser activado para tratamento depois de mais de oito meses sem alimentação, o que o torna aplicável ao tratamento de resíduos sazonais, característicos de uma determinada estação do ano (Siles, 2008).

Um ponto forte dos processos anaeróbios é a produção de metano. Este biogás é um importante contribuidor para o aquecimento global, mas pode ser aproveitado para gerar energia, o que contribui quer para a diminuição do efeito estufa (sabe-se que geralmente os processos anaeróbios contribuem menos para o efeito estufa do que os aeróbios) quer para a redução de custos e consumo de energia (Paramsothy et al., 2004).

## **1.2. A indústria de lacticínios**

Sendo que o objecto de análise do presente trabalho é a modelização da degradação anaeróbia de um efluente láctico, torna-se pertinente fazer uma breve contextualização do tipo de indústria inerente.

A indústria de lacticínios é uma das maiores contribuidoras para a quantidade de efluentes industriais na Europa. Uma fábrica de lacticínios típica gera por dia aproximadamente 500 m<sup>3</sup> de efluentes com elevado conteúdo orgânico, que se traduz em altos valores de carência química de oxigénio (CQO) e carência bioquímica de oxigénio (CBO) (Demirel et al., 2005). A maioria dos poluentes presentes em efluentes de indústrias de lacticínios são matéria orgânica, sólidos suspensos (por exemplo, leite coagulado e pedaços de frutas ou nozes), fósforo, nitrogénio, cloretos, calor e o conteúdo ácido ou alcalino de efluentes líquidos (UNEP and DEPA, 2000).

Na Tabela 1 encontra-se um resumo de algumas propriedades de efluentes de indústrias de lacticínios gerados por operações de grande escala.

**Tabela 1** – Alguns dados referentes a características gerais de efluentes de indústrias de lacticínios (adaptado de Demirel et al., 2005).

<b>Tipo de efluente</b>	<b>COD (mg/L)</b>	<b>BOD<sub>5</sub> (mg/L)</b>	<b>pH (Unidades)</b>	<b>Alcalinidade (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Sólidos Suspensos (mg/L)</b>	<b>Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)</b>	<b>Sólidos Totais (mg/L)</b>	<b>Azoto Kjeldahl Total (mg/L)</b>	<b>Fósforo Total (mg/L)</b>
Fábrica de manteiga	2000 a 6000	1200 a 4000	08-11	150-300	350-1000	330-940		50-60	
Processamento misto de lacticínios	1150 a 9200		06-11	320-970	340-1730	255-830	2705 a 3715	14-272	9-68
	63100		3.35		12500	12100	53000		
Soro de queijo	61000				1780	1560		980	510
	68814							1462	379
Queijo	1000 a 75000	588 a 5000	5.5-9.5		500-2500				
	5340		5.22						
			4.7		2500			830	280
Leite fresco	4656		6.92						
Leite em pó/manteiga	1908		5.8						
Leite fluído	940 a 2400	500 a 1300	5.0-9.5		90-450				

Em muitos países, pequenas indústrias deste importante sector económico contribuem significativamente para a produção nacional de leite, queijo e outros produtos relacionados. Estas indústrias enfrentam dificuldades para responder aos requisitos impostos pelos regulamentos legais afectos à descarga de efluentes industriais. O custo de sistemas de tratamento pode representar uma importante barreira à obtenção de boa qualidade de efluentes industriais, o que faz com que o desenvolvimento de técnicas eficazes e de baixo custo possa contribuir para reduzir os impactes ambientais gerados pela indústria de lacticínios (Leal et al., 2006).

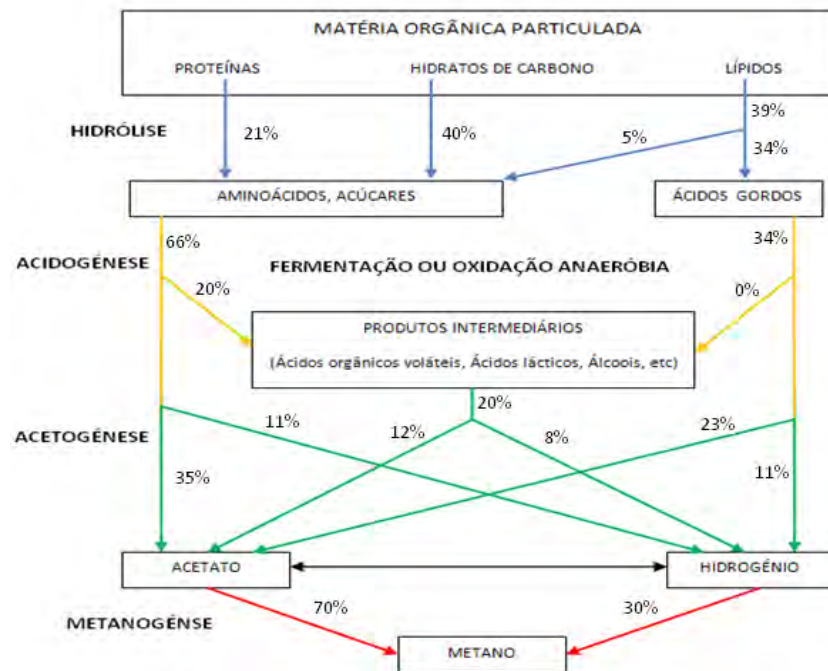
Neste contexto, o tratamento biológico tornou-se o mais adequado já que os métodos físico-químicos acarretam custos mais elevados (nomeadamente o preço elevado dos reagentes) e uma remoção da CQO solúvel mais baixa. Dentro dos métodos biológicos, o tratamento anaeróbio apresenta vantagens, como já foi referido, sendo reconhecidamente um método eficaz para o tratamento de efluentes de indústrias de lacticínios (Demirel et al., 2005).

### **1.3. Degradação anaeróbia**

Resumidamente, a degradação anaeróbia consiste na decomposição de matéria orgânica por parte de microorganismos, na ausência de oxigénio molecular. Neste processo, a matéria orgânica é degradada por diferentes tipos de microorganismos, sendo transformada quase completamente em metano e dióxido de carbono, podendo haver também a formação de outras substâncias como sulfureto de hidrogénio e amoníaco.

Alguns autores sugerem que o processo consiste em duas etapas, enquanto outros consideram haver entre três a nove etapas diferentes (Siles et al, 2008). Na maioria das vezes considera-se que a degradação anaeróbia é constituída por quatro fases: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese. Por razões de conveniência, por vezes junta-se as três primeiras fases, que passam a constituir a fermentação ácida, passando a última fase a designar-se por fermentação metanogénica (van Haandel e Lettinga, 1994).

Os aspectos mais importantes da degradação anaeróbia, adoptando o modelo de quatro fases, estão representados na Figura 1.



**Figura 1** - Fases da degradação anaeróbia e compostos envolvidos, expressos em percentagem de CQO (adaptado de van Haandel e Lettinga, 1994).

Seguidamente abordam-se os passos envolvidos na degradação anaeróbia, especificando as principais características de cada um:

### Hidrólise

Os microorganismos não conseguem transformar a matéria orgânica particulada (proteínas, hidratos de carbono e lípidos) muito complexa para o seu metabolismo (Lundén, 2003). Através da hidrólise, esta matéria é hidrolisada a compostos solúveis mais simples por acção de exo-enzimas, sendo convertida nos monómeros correspondentes. Assim, as proteínas são convertidos em aminoácidos, os hidratos de carbono em açúcares e os lípidos em ácidos gordos (van Haandel e Lettinga, 1994).

### Acidogénese

Os monómeros resultantes da etapa anterior sofrem fermentação por acção de vários grupos de microorganismos (na sua maioria anaeróbios obrigatórios). Depois de difusão para o interior das células das bactérias, são transformados em



compostos intermediários: ácidos orgânicos voláteis (AOV), nomeadamente ácido acético, ácido propiónico e ácido butírico, ácidos lácticos, álcoois, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e amoníaco. Algumas bactérias encarregues da fermentação são facultativas, podendo recorrer à oxidação, o que permite o tratamento de efluentes cujo oxigénio dissolvido se possa tornar tóxico para os microorganismos anaeróbios obrigatórios (van Haandel e Lettinga, 1994).

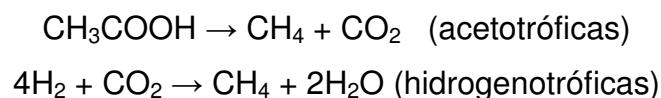
### **Acetogénese**

Nesta fase, os produtos da acidogénese (que não o acetato) são convertidos em acetato, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Estes compostos formam os substratos apropriados para a produção de metano por acção das bactérias metanogénicas (Queen, 2006).

### **Metanogénese**

A metanogénese é a última fase do processo de degradação anaeróbia, e consiste na formação de metano a partir do acetato ou do dióxido de carbono e hidrogénio. No caso de bactérias acetotróficas, o metano é formado a partir do acetato, enquanto no caso de bactérias hidrogenotróficas o metano é formado a partir da redução do dióxido de carbono pelo hidrogénio (Queen, 2006). Mais de 2/3 do metano produzido no processo de degradação anaeróbia é resultado da acção das bactérias acetotróficas (Lundén, 2003).

As seguintes reacções descrevem os dois casos (van Haandel e Lettinga, 1994):



Os digestores anaeróbios são maioritariamente operados considerando a digestão anaeróbia numa fase única. No entanto, o processo em duas fases composto pela fermentação ácida e pela fermentação metanogénica tem também sido bastante utilizado a nível mundial, nomeadamente no tratamento de resíduos de indústrias de lacticínios (Demirel e Yenigün, 2006). A separação de fases pode

ser conseguida recorrendo a dois reactores em contínuo, em que o primeiro produz hidrogénio e o segundo metano.

O objectivo da separação de fases é operar, em cada reactor, nas condições ambientais óptimas para cada comunidade de microorganismos. Comparando com o processo de fase única, o processo em duas fases apresenta algumas vantagens, tais como melhorias na estabilidade e controlo de todo o processo e maior actividade específica da metanogénese (Demirel e Yenigün, 2006). Geralmente, o processo em duas fases é recomendado no caso de resíduos orgânicos altamente biodegradáveis, já que o primeiro digestor pode admitir cargas mais elevadas (Mata-Alvarez, 2000).

Segundo van Haandel e Lettinga (1994), geralmente a metanogénese é o passo limitante da degradação anaeróbia (embora a baixas temperaturas possa ser a hidrólise). Isto deve-se ao facto de as bactérias metanogénicas se reproduzirem mais lentamente e serem mais sensíveis a condições adversas ou a alterações das condições do ambiente, em relação às bactérias acidogénicas. De outro ponto de vista, e no caso de matéria orgânica facilmente biodegradável o passo limitante é a metanogénese, sendo que no caso de matéria complexa (como por exemplo, resíduos agrícolas ou resíduos de indústrias alimentares), o passo limitante é muitas vezes a hidrólise (Hutňan et al, 1999). Na degradação anaeróbia de matéria orgânica particulada, normalmente considera-se o passo limitante a hidrólise (Vavilin et al, 2008).

No âmbito da modelização da digestão anaeróbia de efluentes solúveis, geralmente considera-se que a reacção mais importante, e por isso o passo limitante, é a metanogénese a partir do ácido acético. Independentemente de qual o passo limitante, a modelização cinética descreve quer o processo no seu todo quer o passo limitante, já que os outros passos são muito rápidos em comparação com este.

## **1.4. Variáveis operatórias e ambientais**

Como já foi referido, o tratamento anaeróbio tem algumas vantagens relativamente a outras opções de tratamento. Essas vantagens resultam, para além da estequiometria intrinsecamente favorável, da existência de dois outros factores: eficiência de remoção da matéria orgânica elevada, o que leva a que a concentração residual da matéria orgânica no efluente tratado seja baixa; taxa de remoção da matéria orgânica elevada, de modo a poder ser obtida num reactor com um reduzido tempo de retenção hidráulica, e por isso um reactor com pequeno volume. Ambos os factores estão relacionados quer com as condições operatórias e ambientais quer com a cinética do processo (van Haandel e Lettinga, 1994).

Seguidamente, faz-se uma revisão das variáveis que afectam a degradação anaeróbia e que devem ser controladas, de modo a garantir uma elevada actividade dos microorganismos, bem como uma boa eficiência global do processo:

### **Temperatura**

A degradação anaeróbia ocorre geralmente em duas gamas de temperatura:

- Condições mesofílicas: de 20 a 45°C (usualmente  $35\pm 1^\circ\text{C}$ );
- Condições termofílicas: de 50 a 65°C (usualmente  $55\pm 1^\circ\text{C}$ );

As condições termofílicas garantem uma maior eficiência em termos de tempo de retenção, taxa de degradação e produção de biogás. No entanto, são mais sensíveis a variáveis operatórias e ambientais, o que torna o processo mais problemático do que em condições mesofílicas.

A temperatura óptima varia dependendo da composição da alimentação e do tipo de digestor, mas geralmente deve ser mantida relativamente constante. Outro aspecto importante relacionado com a temperatura tem a ver com a esterilização,

já que quanto maior for, maior é a eficácia de remoção de organismos patogénicos ou vírus (Monnet, 2003).

### **pH**

Os microorganismos são muito sensíveis a variações de pH embora o grau de sensibilidade seja diferente entre cada grupo bacteriano. O pH afecta o processo de degradação já que além de afectar o metabolismo dos microorganismos, afecta também a sua taxa de crescimento, bem como a sua morfologia e estrutura.

O pH óptimo varia de acordo com a fase de degradação considerada. No entanto, como normalmente as bactérias metanogénicas são responsáveis pela cinética global do processo, e são mais sensíveis a variáveis operatória e ambientais, geralmente considera-se a sua gama óptima de pH, entre 6.6 e 7.6 como a gama ideal para o processo anaeróbico no seu todo (Cavaleiro, 1999).

### **Conteúdo em sólidos**

Há três gamas diferentes quanto ao conteúdo em sólidos: Sistemas de baixo conteúdo: menos de 10% de Sólidos Totais (ST); Sistemas de médio conteúdo: 15 a 20% de ST; Sistemas de alto conteúdo: 22 a 40% de ST.

Aumentando o conteúdo em sólidos totais, o volume necessário do digestor decresce, devido a menores necessidades de água (Monnet, 2003).

### **Carga orgânica / Sólidos voláteis**

A carga orgânica a aplicar ao reactor é uma medida da capacidade de conversão biológica do sistema de degradação anaeróbia. Mantida acima da taxa de sustentabilidade, dá origem a uma baixa taxa de produção de biogás, devido à acumulação de substâncias inibidoras (por exemplo, ácidos gordos). Em tais circunstâncias, o caudal de alimentação deve ser reduzido. Existem problemas associados à sobrecarga orgânica (Monnet, 2003).

Os sólidos voláteis compreendem uma fracção biodegradável e outra não biodegradável. Para processos de degradação anaeróbia é conveniente haver sólidos voláteis em boa quantidade, com uma baixa fracção de material inerte. A

taxa de carga orgânica é expressa em kg de CQO ou de Sólidos Voláteis por metro cúbico de reactor.

### **Mistura**

Uma boa mistura potencia o contacto entre o substrato e os microorganismos e melhora a capacidade destes obterem nutrientes. Também evita a formação de detritos e o desenvolvimento de gradientes de temperatura dentro do digestor. Por outro lado, uma mistura excessiva pode influenciar o bom desenvolvimento do processo, pelo que é preferível mistura lenta (Monnet, 2003).

A abordagem feita às variáveis operatórias e ambientais que afectam a degradação anaeróbia de um efluente consistiu numa abordagem rápida e de carácter genérico, até porque no presente trabalho não será estudado o efeito das mesmas na cinética do processo. O trabalho irá centrar-se na obtenção das velocidades de degradação de um substrato em função da concentração do mesmo e da concentração de biomassa, bem como na obtenção dos parâmetros cinéticos, para ajustar vários modelos cinéticos de modo a averiguar qual o modelo que melhor descreve o processo em causa.

A abordagem às variáveis operatórias poderá ser útil caso seja necessário recorrer a valores de pH, temperatura ou outros parâmetros, no entanto a sua influência no processo de degradação anaeróbia não será objecto de estudo neste trabalho.

## **2. OBJECTIVOS**

Os efluentes das indústrias de lacticínios contêm substâncias potencialmente inibidoras como as proteínas, principalmente a caseína, e os ácidos gordos de cadeia longa produzidos pela hidrólise dos lípidos. É normalmente aceite que uma biomassa gradualmente exposta a concentrações crescentes de um substrato potencialmente inibidor ou tóxico desenvolva uma resistência a essa toxicidade ou inibição.

Neste enquadramento, este trabalho teve como objectivo estudar a importância de factores como o grau de adaptação prévia da biomassa ao substrato, a quantidade de substrato e a quantidade de biomassa na velocidade específica de remoção do substrato e no aparecimento de inibição em reactores anaeróbios a tratar efluentes de indústrias de lacticínios.

Como objectivo específico considera-se a obtenção de velocidades específicas de degradação de substrato referentes a diversas concentrações iniciais de biomassa. Outro objectivo específico foi a identificação do modelo cinético que melhor representa a cinética do processo de degradação, através do ajuste de vários modelos às velocidades de degradação do substrato obtidas experimentalmente em função da concentração do mesmo. Como os diferentes modelos cinéticos a utilizar representam diferentes tipos de inibições, procura-se assim averiguar a sua influência, comparando-os entre si.

### **3. MODELIZAÇÃO CINÉTICA**

#### **3.1. Importância da modelização**

A modelização matemática é um instrumento extremamente útil pois é uma representação de processos reais, o que permite a previsão do desempenho dos mesmos bem como a detecção atempada de eventuais problemas. Na prática, uma abordagem experimental implica normalmente a resolução de uma série de problemas, o que torna necessário recorrer à modelização matemática. As maiores dificuldades prendem-se principalmente com o facto da abordagem experimental poder ser (Jeppsson, 1996):

- Demasiado cara (por exemplo, é demasiado caro lançar foguetões para a lua até um conseguir atingir a superfície com sucesso e ainda construir um novo que permita fazer o mesmo com uma tripulação a bordo);
- Perigosa (seria perigoso operar com reactores de energia nuclear sem avaliar previamente as características do processo);
- Consumidora de tempo (o tempo necessário para todos os procedimentos experimentais ultrapassa largamente o necessário para a modelização matemática do processo em causa).

A modelização torna-se assim extremamente útil para avaliar qualquer tipo de processos passíveis de serem modelados, como é o caso da degradação anaeróbia de um determinado substrato.

O presente trabalho analisa a digestão anaeróbia de efluentes de lacticínios e avalia a componente cinética desse processo, que traduz o metabolismo dos microorganismos envolvidos, tendo por base os conceitos de concentração de substrato (S) e concentração de microorganismos (X). Os modelos cinéticos de degradação anaeróbia são usados para analisar o comportamento do processo, descrevendo quantitativamente a taxa de utilização do substrato por parte dos microorganismos.

Os modelos cinéticos fornecem constantes cinéticas para o processo de degradação anaeróbia de matéria orgânica, tornando possível prever a resposta real desse processo para determinadas condições operacionais e ambientais, e permitem também avaliar a sua eficiência. A modelização da cinética de degradação anaeróbia, muito basicamente, consiste na aplicação de modelos cinéticos a variáveis de entrada, sendo obtidas variáveis de saída, que são tanto mais fiáveis quanto maior for a qualidade do ajuste. Existe ainda outro tipo de variáveis que são as externas, de cariz operacional ou ambiental, e que afectam a cinética global do processo. Assim, tendo em vista a modelização da cinética de degradação anaeróbia, devem ser recolhidos dados para o tratamento referentes a diferentes valores de  $S$ , mas todos nas mesmas condições ambientais ( $t$ ,  $T$ ,  $\text{pH}$ , etc...). Alterando-se qualquer uma das variáveis externas, é preciso recolher mais uma série de dados referentes a vários valores de concentração de substrato.

Existem vários modelos cinéticos, que nem sempre produzem resultados satisfatórios. Comparando-os entre si pode-se concluir acerca da sua fiabilidade numa determinada situação, podendo então optar-se pelo mais adequado.

### **3.2. Cinética da degradação anaeróbia**

Sabe-se que os processos biológicos que servem de base para a obtenção de equações que representem a cinética da degradação anaeróbia são muito complexos, inerentes ao metabolismo dos diferentes grupos de microorganismos e são afectados pelas condições ambientais, o que se traduz numa matemática muito complicada. As expressões analíticas que representam a cinética são na maioria das vezes relações aproximadas deduzidas a partir de considerações empíricas. Por isso, convém ter em conta o carácter genérico dos modelos cinéticos. Sabe-se também que a informação obrigatória para a aplicação de vários destes modelos limita o seu campo de aplicação a nível global (Bhunia e Ghangrekar, 2007).

A maioria das expressões que descrevem a cinética do metabolismo dos microorganismos é baseada no modelo de Monod (Ribes, 2004). O modelo de



Monod considera que os microorganismos se desenvolvem a partir de um único substrato limitante, com todos os outros substratos e nutrientes em excesso.

Este modelo foi obtido empiricamente a partir de experiências utilizando culturas puras de bactérias, e considera que a cinética de crescimento microbiano é de 1ª ordem, ou seja:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (1)$$

sendo  $X$  - concentração de microorganismos;

$\mu$  - velocidade específica de crescimento microbiano.

O modelo de Monod baseia-se na equação de Michaelis-Menten para reacções enzimáticas, e é descrito pela equação:

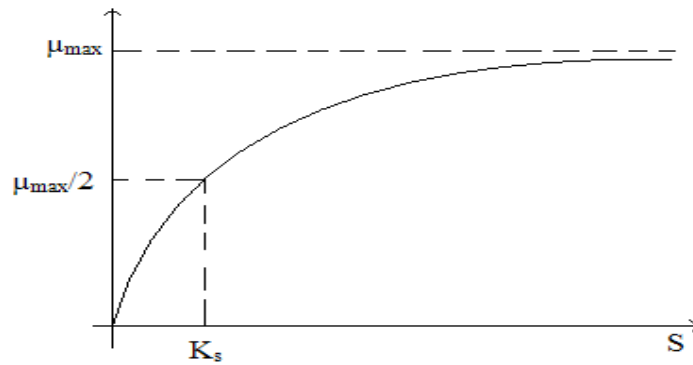
$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (2)$$

onde  $\mu_{\max}$  - velocidade específica máxima de crescimento microbiano;

$K_s$  - coeficiente de saturação, igual à concentração de substrato quando  $\mu = \mu_{\max}/2$ ;

$S$  - concentração do substrato.

O coeficiente de saturação  $K_s$  representa a concentração a partir da qual  $\mu$  não é muito dependente da concentração de substrato limitante. Um valor muito baixo de  $K_s$  implica velocidades específicas de crescimento bastante baixas, o que resulta de uma fraca afinidade entre o substrato e a biomassa. A Figura 2 é uma representação gráfica do modelo de Monod. A constante de saturação equivale ao valor de  $S$  para o qual  $\mu = \mu_{\max}/2$ :



**Figura 2** - Representação gráfica do modelo de Monod.

Sabendo que o crescimento microbiano é proporcional ao consumo de substrato, a equação (2) pode tomar a seguinte forma:

$$v = v_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad (3)$$

onde  $v$  - velocidade de degradação do substrato;

$v_{\max}$  - velocidade máxima de degradação do substrato.

Além da velocidade de degradação do substrato e do coeficiente de saturação, existem dois parâmetros muito importantes na cinética da degradação anaeróbia, que são a taxa específica de crescimento dos microorganismos ( $Y$ ) e o coeficiente de respiração endógena ( $K_d$ ), que está associado ao decaimento da velocidade específica, observável pelo decréscimo de produção de biomassa. A equação (4) aplica-se no caso de as culturas serem de crescimento rápido enquanto a equação (5), que inclui  $K_d$ , aplica-se em culturas de crescimento lento, às quais está associada deficiência de substrato.

$$\frac{dx}{dt} = -Y \frac{ds}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{dx}{dt} = -Y \frac{ds}{dt} - K_d X \quad (5)$$

Combinando as equações (1) e (4), obtém-se a seguinte expressão, que representa a concentração instantânea de substrato:

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{Y}\mu X \quad (6)$$

Por outro lado a expressão da concentração actual de biomassa é obtida, considerando a respiração endógena, combinando as equações (5) e (6):

$$\frac{dx}{dt} = \mu X - K_d X \quad (7)$$

Apesar de ter havido algum sucesso na aplicação do modelo de Monod ao processo de tratamento anaeróbio, alguns investigadores encontraram dificuldade em aplicá-lo aos seus sistemas. Por exemplo, foi demonstrado que a concentração de substrato do efluente, expressa em COD, não era independente da concentração de substrato inicial no reactor, quando culturas puras ou heterogéneas eram usadas (Siles et al, 2008).

Entretanto foram criados outros modelos cinéticos, que representam adaptações a condições ou inibições específicas. Por exemplo, Contois propôs um modelo que estabelece uma inibição específica de crescimento devido a elevadas concentrações de biomassa. Ou seja, elevadas concentrações de microorganismos conduzem a uma saturação do seu crescimento. Esta inibição traduz-se na constante K, que se inclui no modelo de Contois. Além deste, outros modelos foram criados, com cada um deles a traduzir uma determinada inibição. Alguns dos mais importantes estão representados a seguir.

### **Contois**

Como já foi referido, este modelo parte do modelo de Monod, acrescentando uma inibição do crescimento devida a valores elevados de concentrações de microorganismos, representada na constante K:

$$V = V_{max} \frac{S}{KX + S} \quad (8)$$

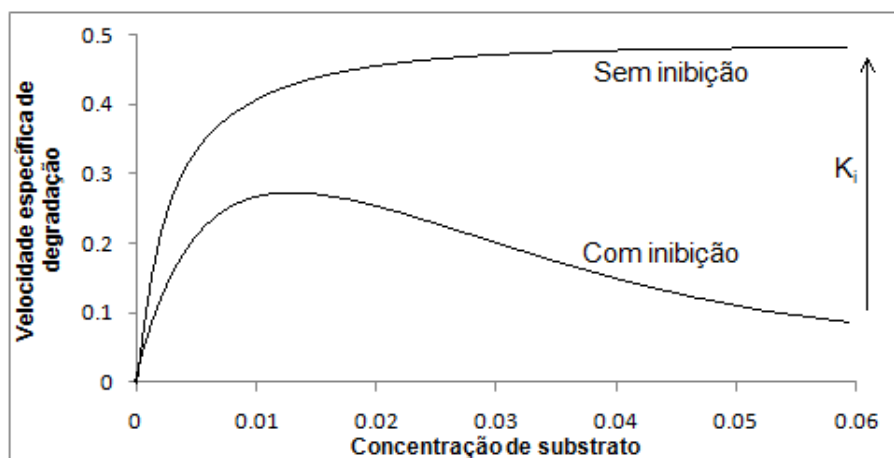
### **Haldane**

Este modelo também considera uma inibição do crescimento da biomassa. Neste modelo a inibição está associada a elevadas as concentrações do substrato, considerando assim que o próprio substrato é inibitório, traduzida pelo parâmetro  $K_i$ .

$$V = V_{\max} \frac{1}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}} \quad (9)$$

onde  $K_i$  – coeficiente de inibição, igual à concentração de substrato para  $\mu = \mu_{\max}/2$ , na presença de inibição;

A presença de inibição pode ser detectada observando a curva cinética obtida através do ajuste do modelo de Haldane a valores da velocidade de degradação em função da concentração de substrato. Na Figura 3 apresenta-se um exemplo de duas curvas obtidas. Para um valor de  $K_i$  muito elevado, que pode ser apresentado como infinito, não ocorre decréscimo da velocidade de degradação, o que indica que não ocorre inibição associada à concentração de substrato. Neste caso, o termo  $S/K_i$  torna-se insignificante. Quando ocorre inibição, a curva desce a partir de um certo valor de  $S$ , que representa o valor a partir do qual a concentração de substrato se torna inibitória para o processo de degradação. Neste caso, quanto mais baixo for o valor de  $K_i$ , maior é o efeito inibitório.



**Figura 3** - Curvas cinéticas do modelo de Haldane sem inibição e com inibição.

Igualando a zero a primeira derivada na equação (9), obtém-se a concentração de substrato correspondente ao valor máximo da velocidade específica de degradação (na presença de inibição):

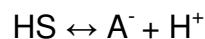
$$S_m = \sqrt{K_s \cdot K_i} \quad (10)$$

Consequentemente, o valor máximo da velocidade específica de degradação (na presença de inibição) obtém-se substituindo S na equação (10), dando origem à seguinte expressão:

$$V_m = \frac{V_{max}}{1 + 2\sqrt{\frac{K_s}{K_i}}} \quad (11)$$

### **Andrews**

Este modelo consiste numa variação do modelo anterior, em que a inibição se deve exclusivamente ao substrato não-ionizado. A concentração deste encontra-se a partir do seguinte equilíbrio:



que dá origem à expressão para a constante de ionização ( $K_a$ ):

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HS]} \quad (12)$$

onde  $K_a$  - constante de ionização;  
[A<sup>-</sup>] e [H<sup>+</sup>] - concentrações das espécies dissociadas;  
[HS] - concentração do substrato não ionizado.

o que origina a equação para a concentração de substrato não ionizado:

$$[HS] = \frac{[A^-][H^+]}{[HS]K_a} \quad (13)$$

Sendo a concentração total de substrato dada pela forma não ionizada em conjunto com a forma ionizada:

$$[S] = [HS] + [S^-] \quad (14)$$

Obtém-se a forma final do modelo de Andrews para a velocidade específica de degradação:

$$V = V_{\max} \frac{1}{1 + \frac{K_s([H^+] + K_a)}{[S][H^+]} + \frac{[S][H^+]}{K_i([H^+] + K_a)}} \quad (15)$$

Com base nas equações (10) e (11), obtém-se então as expressões para o valor máximo da velocidade específica de degradação ( $V_m$ ) e a concentração máxima de substrato correspondente ( $S_m$ ), na presença de inibição:

$$S_m = \frac{[H^+] + K_a}{[H^+]} \sqrt{K_s \cdot K_i} \quad (16)$$

$$V_m = \frac{v_{\max}}{1 + 2\sqrt{\frac{K_s}{K_i}}} \quad (17)$$

### **Powell**

Neste modelo é considerado o efeito da resistência à transferência de massa na vizinhança de um microorganismo, o que faz com que a concentração do substrato nessa zona seja diferente da sua concentração na solução. Basicamente, consiste numa alteração ao modelo de Monod, sendo acrescentado o factor de resistência à transferência de massa.

$$V = V_{\max} \frac{S}{K_s + S + H} \quad (18)$$

onde  $H$  – coeficiente de resistência à transferência de massa.

### **3.3. Metodologia**

#### **3.3.1. Obtenção de dados**

A modelização cinética do processo de degradação anaeróbia de um determinado substrato implica o ajuste de modelos cinéticos a dados experimentais, que neste caso representam a velocidade de degradação desse substrato em função da concentração do mesmo, o que irá permitir a obtenção de parâmetros cinéticos, entre os quais  $v_{\max}$ ,  $K_s$  ou  $K_i$ . Para se obter as velocidades de degradação do substrato é necessário em primeiro lugar obter dados experimentais do processo de degradação anaeróbia de um determinado tipo de efluente. O primeiro objectivo é obter os valores da concentração de matéria orgânica, medida em CQO total, ao longo do processo de degradação. Para isto é necessário proceder à digestão do substrato num reactor anaeróbio, no qual se introduz uma determinada quantidade de inóculo, ou seja, a biomassa que representa os microorganismos que vão degradar a matéria orgânica.

No caso do presente trabalho, não se procedeu à realização experimental, tendo-se utilizado dados de ensaios laboratoriais já realizados em anos anteriores, que consistiram em ensaios Batch. Nestes ensaios foram usados dois tipos de inóculo: não adaptado e adaptado. É de salientar que a noção de inóculo adaptado pode induzir em erro. Normalmente, um certo tipo de biomassa, quando na presença de um determinado substrato, começa por uma fase de adaptação ao mesmo, atingindo mais tarde uma fase na qual já se pode considerar que esteja adaptada, o que se reflectirá num melhor desenvolvimento do processo biológico. No entanto, esta adaptação pode não ser total, ou não ser

suficientemente significativa, no tempo considerado para esta fase, podendo acontecer que a biomassa nunca se adapte definitivamente ao substrato e às condições laboratoriais em causa. De qualquer forma, será mantida a designação de biomassa não adaptada (NA) e biomassa adaptada (A).

Os reactores utilizados tinham um volume útil de 5 litros e foram operados a uma temperatura na gama mesofílica ( $35\pm 1$ )°C. A biomassa não adaptada (NA) foi proveniente de um digestor anaeróbio de lamas municipais que foi crivado, lavado e concentrado antes da realização dos testes de biodegradabilidade. A biomassa considerada adaptada (A) consistiu na biomassa não adaptada previamente alimentada com o substrato em causa (leite meio gordo) para adquirir um certo grau de adaptação.

O substrato usado consistiu num efluente sintético contendo leite meio gordo, simulando um efluente típico de uma indústria de lacticínios. Para assegurar que os ensaios não eram inibidos devido à deficiência de nutrientes, adicionaram-se soluções de micro e macronutrientes. Para prevenir abaixamento do pH, adicionou-se alcalinidade sob a forma de  $\text{NaHCO}_3$ . Na Tabela 2 apresenta-se o plano experimental, com os valores das concentrações de biomassa (X) e Substrato (S) de cada ensaio feito para cada tipo de inóculo:

**Tabela 2** – Matriz experimental dos ensaios realizados.

Biomassa	X (gSSV/L)	S (gCQO/L)											
		1	2	3	4	5	6	7	10	15	20	25	30
NA	5					5			10	15	20	25	30
	10					5			10	15	20	25	30
	13	1				5			10	15	20	25	30
	20	1				5			10	15	20		30
A	1	0.5	1	2	3	4	5	6	7	10	15	20	25
	3		1		3		5		9	12	15	20	25
	5		1				5			10	15	20	25
	10						5	7	10	15	20	25	30

Todos os ensaios tiveram a duração de 48 horas, sendo recolhidas várias amostras ao longo do tempo, para se obter uma curva da evolução da matéria orgânica presente no efluente a tratar. Estas amostras foram posteriormente



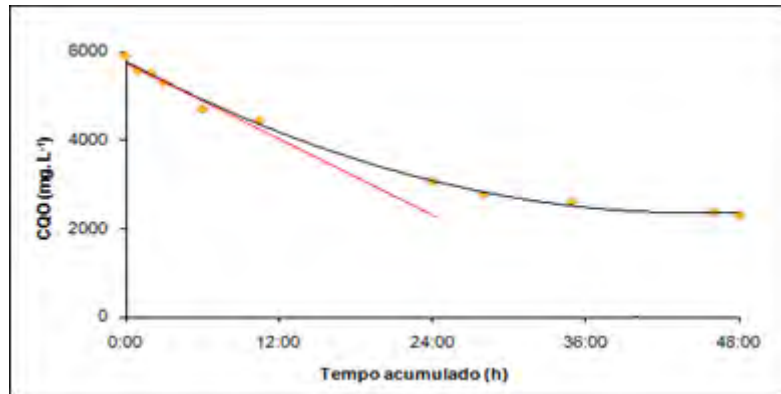
levadas ao espectrofotómetro de absorção atómica, para se registarem os valores da absorvância. Este processo serve para determinar o valor de CQO, pois este não é calculado directamente, sendo necessário recorrer à relação linear existente entre a concentração em CQO e a absorvância da amostra. A seguinte expressão representa essa relação:

$$\text{Absorvância} = m \times \text{CQO} + b \quad (19)$$

Os valores  $m$  e  $b$  são obtidos recorrendo-se a uma série de padrões de CQO conhecido. Após a leitura da absorvância destes padrões, recorre-se a um programa informático ou a uma calculadora com a capacidade de ajustar os dados de CQO e absorvância inseridos, produzindo valores para  $m$  e  $b$ . A qualidade deste ajuste pode-se verificar no valor de  $r^2$  (quanto mais próximo da unidade melhor é o ajuste). Finalmente, recorrendo à equação (19), com o valor da absorvância da amostra registado anteriormente, calcula-se o valor de CQO. Os dados utilizados neste trabalho consistiam já nos valores de CQO em função do tempo, pelo que os cálculos destes não são apresentados.

### **3.3.2. Cálculo das velocidades de degradação**

Com os valores de CQO em função do tempo, o passo seguinte é o cálculo das velocidades máximas de degradação do substrato. Assim, para cada ensaio é possível determinar as velocidades de degradação do substrato recorrendo à função derivada. O método para determinação da velocidade máxima de degradação consiste em derivar a zona de degradação máxima, ou seja, a que apresenta maior declive. A equação a derivar é obtida por interpolação, adicionando uma linha de tendência ao gráfico da concentração de substrato em função do tempo. A Figura 4 apresenta um gráfico obtido no *Excel*, de dados experimentais de CQO em função do tempo, ao qual foi adicionada uma linha de tendência. A derivada máxima está representada pela recta a vermelho.



**Figura 4** - CQO em função do tempo e representação da maior derivada.

Obtida a expressão da linha de tendência  $y=f(x)$ , em que (em que  $y=S$  e  $x=t$ ), procede-se ao cálculo da derivada, que representa a velocidade de degradação:

$$v = \frac{dy}{dx} \quad (20)$$

(em mgCQO. L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)

Neste ponto é necessário escolher um intervalo de tempo no qual o declive seja máximo, o que se pode fazer observando a linha de tendência obtida anteriormente. Substituindo o valor de tempo encontrado na equação obtida, obtém-se o valor da velocidade de degradação. Sabe-se que, na maioria dos casos, o auge da degradação ocorre ao longo das primeiras horas do processo.

Em estudos cinéticos a velocidade que se pretende obter é a velocidade específica que tem em conta a concentração de biomassa ( $X$ ), pelo que se calcula dividindo o valor de velocidade já calculado pela concentração em biomassa ( $X$ ), o que se traduz na seguinte expressão:

$$v_{esp} = \frac{v_{degradação \text{ (mgCQO.L}^{-1}.h^{-1})}}{X \text{ (mgCQO.L}^{-1})} \quad (21)$$

(em mg CQO. mgSSV<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)

O processo anterior é repetido, com o objectivo de obter os valores da velocidade específica para diferentes valores de concentração de substrato ( $S$ ),

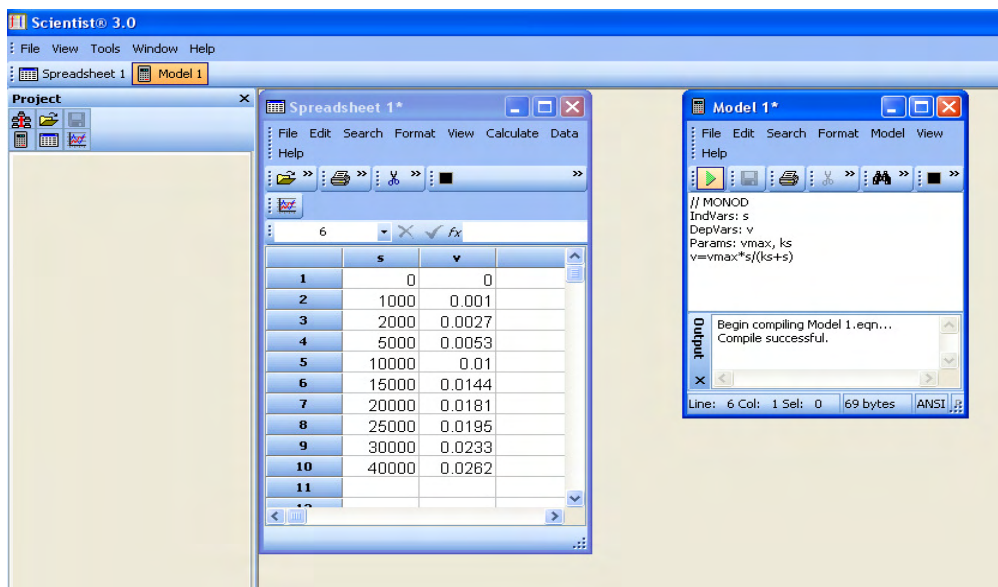
correspondentes ao mesmo valor de biomassa ( $X$ ). Obtém-se assim uma série de valores que representam a velocidade de degradação em função de  $S$ .

### **3.3.3. Aplicação dos modelos cinéticos**

Este passo é o cerne da modelização da cinética de degradação biológica de um substrato, e consiste no ajuste das velocidades de degradação em função da concentração de substrato com recurso a modelos cinéticos. Existem vários métodos numéricos que permitem este ajuste, sendo que no presente trabalho recorreu-se ao software informático *Scientist*<sup>®</sup>, um programa que utiliza o método numérico de *Levenberg-Marquardt*.

O principal atributo do *Scientist*<sup>®</sup> é a possibilidade de realizar regressões não lineares, já que possui poderosos algoritmos de regressão. Um grande benefício deste programa é o facto dos valores estimados inicialmente para os parâmetros cinéticos não terem de ser particularmente precisos para se obter um bom ajuste, o que é uma grande vantagem, principalmente no tratamento de dados bastante sensíveis a variados parâmetros.

A título de exemplo, faz-se de seguida a aplicação do modelo de Monod a um dado conjunto de valores da velocidade de degradação em função da concentração de substrato. Em primeiro lugar, é necessário introduzir os dados numa *spreadsheet*, atribuindo o nome a cada coluna, sendo que uma consiste nos valores da concentração de substrato e outra nos valores de velocidade específica de degradação de substrato, o que está representado na Figura 5. Na mesma figura está representado o script do modelo de Monod, inserido através da opção *new model*. A opção *Compile* confirma que o script não contém erros. Na Tabela 3 apresentam-se os scripts correspondentes a cada modelo cinético que é objecto de estudo neste trabalho.



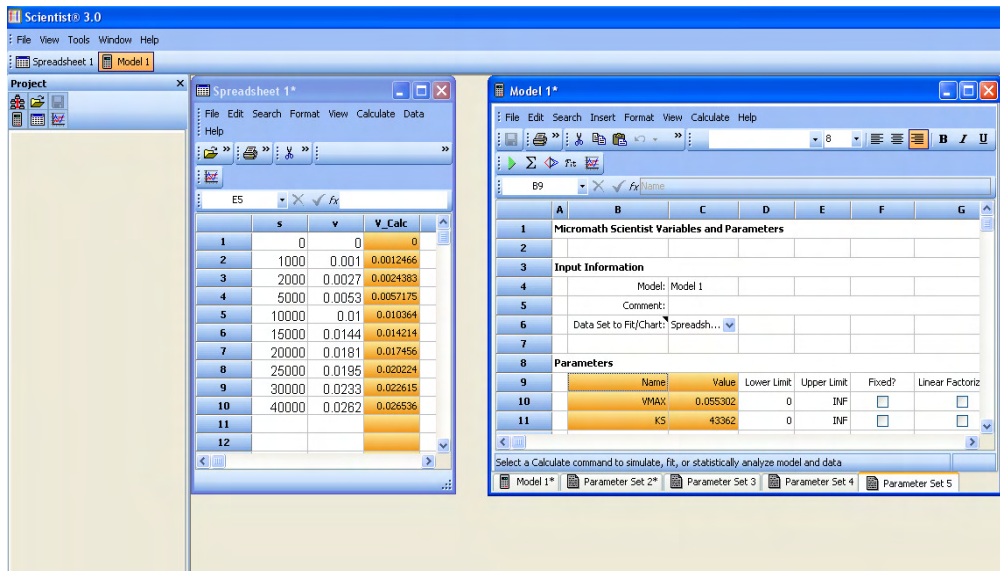
**Figura 5** – Menu inicial do *Scientist*<sup>®</sup>. Dados de entrada (S e v) e script do modelo aplicado (Monod).

**Tabela 3** – Scripts correspondents a cada modelo cinético.

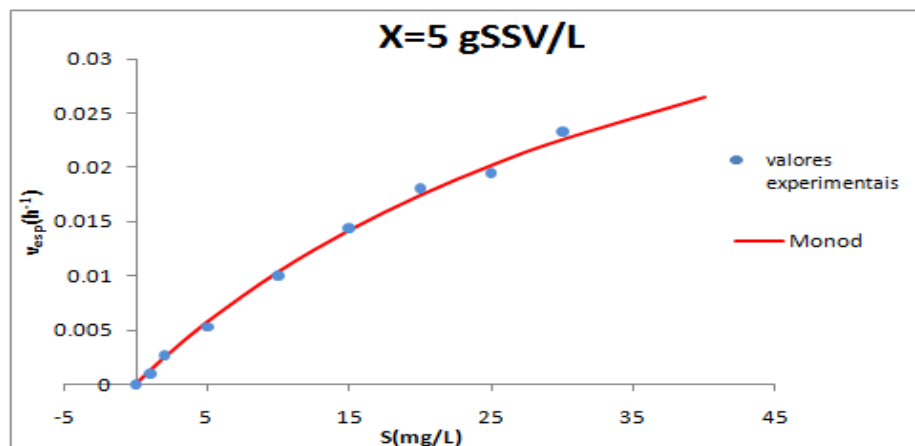
MODELO					
SCRIPT	Monod	Andrews	Contois	Haldane	Powell
	IndVars: s DepVars: v Params: vmax, ks  $v = \text{vmax} \cdot s / (ks + s)$	IndVars: s DepVars: v Params: vmax, ks, ki, ka  $v = \text{vmax} \cdot 1 / (1 + ((ks \cdot [H^+] + ka) / (s \cdot [H^+] + ((s \cdot [H^+] / (ki \cdot ([H^+] + ka))))))$	IndVars: s DepVars: v Params: vmax, k  $V = \text{vmax} \cdot s / (k \cdot X + s)$	IndVars: s DepVars: v Params: vmax, ks, ki  $v = \text{vmax} \cdot (1 / (1 + (ks/s) + (s/ki)))$	IndVars: s DepVars: v Params: vmax, ks, ki  $v = \text{vmax} \cdot S / (ks + s + H)$

Em seguida, recorre-se ao comando *New Parameter Set*, que consiste no principal menu do Scientist, já que é aqui que se procede ao ajuste propriamente dito, e consequentemente, à obtenção de valores para os parâmetros cinéticos. Antes de proceder ao ajuste, é necessário indicar estimativas iniciais para esses parâmetros, que como já foi referido não precisam de ser particularmente exactas. No caso do modelo de Monod existem dois parâmetros, a velocidade específica máxima de remoção do substrato ( $v_{\text{esp,max}}$ ) e o coeficiente de saturação ( $K_s$ ). O ajuste faz-se recorrendo à opção *Least-Squares-Fit*, havendo um primeiro ajuste dos valores, repetindo-se iterações até haver estabilidade dos valores obtidos para os parâmetros. São assim gerados os valores para os parâmetros cinéticos,

ao mesmo tempo que na spreadsheet são gerados valores de velocidade específica de degradação do substrato ( $v_{esp}$ ) calculados segundo o ajuste com o modelo em causa, o que está representado na Figura 6. A curva cinética do modelo de Monod que ajusta os dados de velocidade experimentais apresentados na Figura 5 está representada na Figura 7.

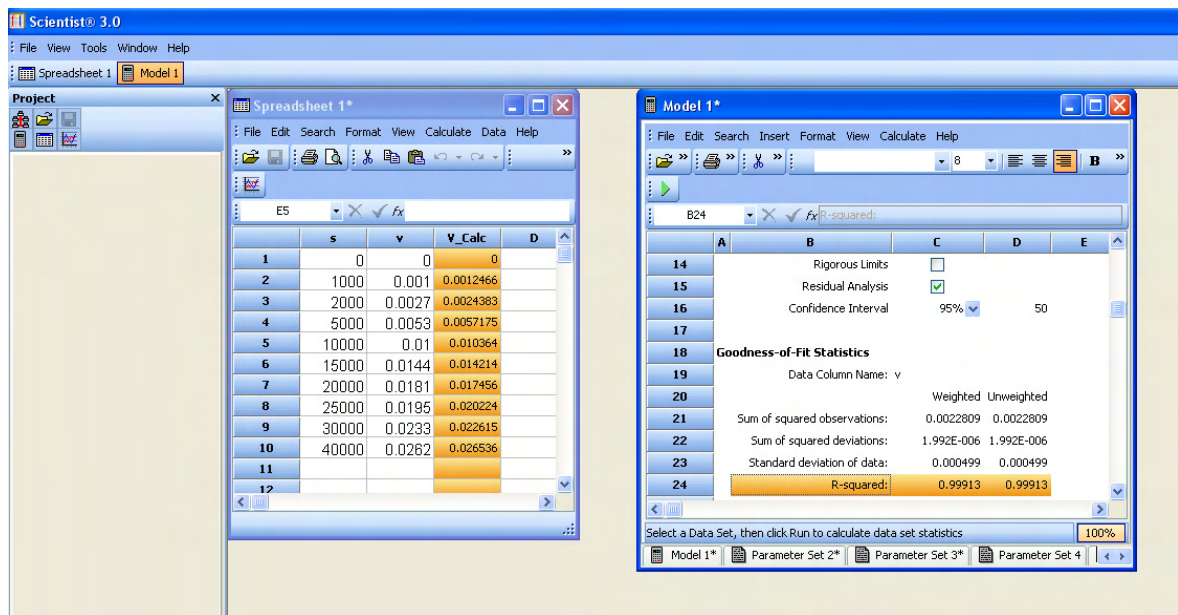


**Figura 6** – Ajuste dos dados de entrada no *Scientist*<sup>®</sup> (obtenção dos parâmetros cinéticos).



**Figura 7** – Curva cinética do modelo de Monod

O parâmetro considerado para avaliar a qualidade do ajuste é  $r^2$ . Quanto mais próximo este valor estiver da unidade, melhor é o ajuste. Para o encontrar recorreu-se à função *Statistics*, que entre outras informações debita o valor pretendido (*R-squared*), como está representado na Figura 8.



**Figura 8** – Obtenção do valor de  $r^2$  no *Scientist*®.

Verifica-se que, para este caso, o  $r^2$  apresenta o valor de 0,99913, o que denota um bom ajuste do modelo em estudo (modelo de Monod) aos dados experimentais.

## **4. RESULTADOS**

### **4.1. Cálculo das velocidades de degradação**

A partir dos dados de CQO em função do tempo obtidos para cada ensaio representado na matriz experimental (Tabela 2), procedeu-se ao cálculo das velocidades de degradação. Este cálculo é por vezes moroso, e necessita de atenção e bom senso, devido à variabilidade dos dados experimentais e à sensibilidade do próprio método.

A velocidade de degradação representa a derivada da variação de CQO com o tempo. Para encontrar o valor da derivada começa-se por recorrer a um programa informático que tenha a capacidade de produzir uma linha de tendência representativa da evolução dos valores experimentais. Uma opção é o *Excel*, através do qual se produz um gráfico da concentração de substrato em função do tempo ( $S=f(t)$ ), adicionando-se uma linha de tendência. Em seguida, deriva-se a expressão desta linha, escolhendo um intervalo de tempo no qual haja declive máximo, obtendo-se o valor da velocidade máxima de degradação de substrato.

#### **4.1.1. Obtenção da linha de tendência**

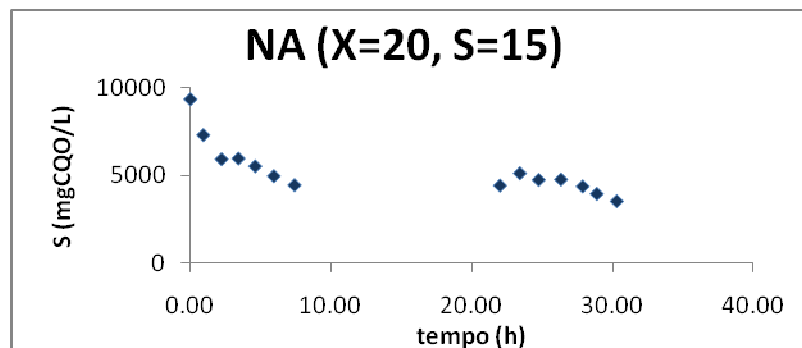
A linha de tendência é uma curva que ajusta os dados experimentais da evolução da concentração de substrato em função do tempo. É pertinente lembrar que por vezes os ensaios experimentais dão origem a valores que variam muito, podendo mesmo haver casos em que a variabilidade é tão elevada que não se consegue discernir acerca da existência de uma tendência. Isto pode dever-se, entre outros factores, a erros experimentais. Nestes casos, é preferível desprezar o ensaio em causa.

De qualquer maneira, na grande maioria das situações os valores seguem uma tendência que traduz a degradação do substrato. Como exemplo, procede-se ao cálculo da velocidade de degradação para os valores obtidos com o ensaio de

biomassa não adaptada, em que  $X=20\text{gSSV/L}$  e  $S=15\text{gCQO/L}$ , representados na Tabela 4. A representação gráfica dos valores tabelados encontra-se na Figura 9.

**Tabela 4** – Valores da concentração de substrato e correspondente tempo de operação, para o ensaio NA ( $X=20$ ,  $S=15$ )

t (h)	S (mgCQO/L)
0	9363
0,92	7318
2,22	5938
3,42	5978
4,60	5535
5,93	4971
7,40	4455
22,00	4432
23,42	5134
24,75	4756
26,33	4782
27,88	4382
28,88	3958
30,30	3533

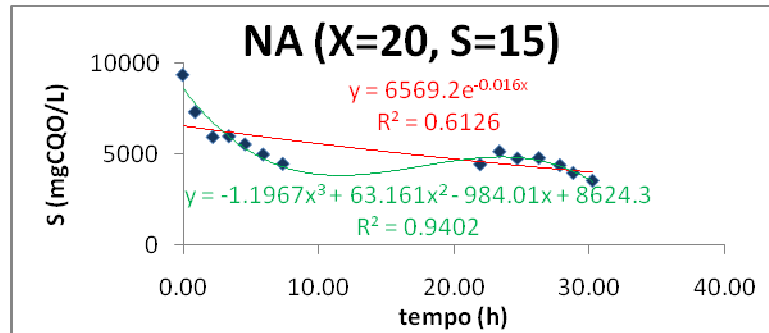


**Figura 9** - Gráfico dos valores de S em função do tempo, para o ensaio NA ( $X=20$ ,  $S=15$ ).

Da análise da Figura 9, observa-se desde já uma tendência natural de descida da concentração do substrato ao longo do tempo, o que traduz a degradação de matéria orgânica. Partindo do princípio que o processo de degradação de um substrato ao longo do tempo ocorre de forma exponencial, adicionou-se no *Excel* uma linha de tendência exponencial, representada na Figura 10 a vermelho. No entanto, como se pode verificar, este ajuste não foi bem



representativo dos dados experimentais, o que se pode confirmar pelo baixo valor de  $r^2$  (0,6126), distante da unidade. Adicionando uma nova linha de tendência, desta vez uma polinomial de ordem 3, verifica-se que esta curva produz um ajuste bastante melhor, observável pelo factor de correlação, com  $r^2=0,9402$ .



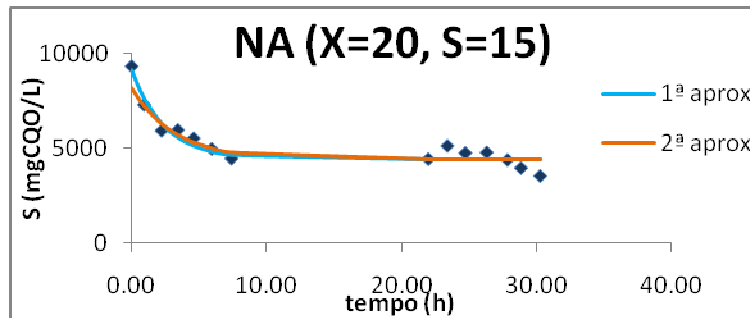
**Figura 10** – Valores experimentais e linhas de tendência adicionadas.

Outra solução para encontrar uma linha de tendência que represente bem o processo que deu origem aos dados de CQO em função do tempo utilizados no presente trabalho, foi considerar que a degradação do substrato segue uma exponencial representada pela equação seguinte:

$$y = y_0 + A \exp\left(-\frac{x}{t_0}\right) \quad (22)$$

Em que  $y$  representa a concentração de substrato em mg de CQO por litro e  $x$  representa o tempo em horas.

Com base na equação (22), foi feito um ajuste recorrendo ao software *Origin50*, usando os valores da Tabela 4, tendo sido executadas duas aproximações, uma considerando o ponto experimental para o início do ensaio (1ª aproximação) e outra não considerando esse ponto (2ª aproximação). Foram assim obtidas as curvas representadas na Figura 11, e os valores para as constantes ( $A$ ,  $y_0$  e  $t_0$ ) encontram-se representados na Tabela 5.



**Figura 11** – Curvas de degradação para a biomassa não adaptada, com  $X=20$  e  $S=15$ .

Como se pode observar no gráfico da Figura 11, as duas aproximações produzem curvas semelhantes, bem representativas da degradação do substrato ao longo do tempo. A maior degradação ocorre nas primeiras 10 horas, atingindo o seu auge antes das primeiras 5 horas.

**Tabela 5** – Valores obtidos através do ajuste no *Origin50*.

	1ª aproximação	2ª aproximação
$y_0$	4448	4408
$A$	4675	3774
$t_0$	2,44	3,19
Factor de correlação	0,95783	0,90617

Analisando o factor de correlação (Tabela 5), a 1ª aproximação é a que apresenta um melhor ajuste. No entanto é importante ressaltar que por vezes o primeiro ou até primeiros valores registados poderão não traduzir convenientemente o processo real de degradação, pois compreendem a fase na qual a mistura Microorganismos+Substrato+Nutrientes ainda se encontra em fase de adaptação. Sendo assim, poderá ser conveniente desprezar o valor inicial, e nesse caso, a segunda aproximação poderá traduzir melhor o processo de degradação.

#### 4.1.1 Cálculo das velocidades de degradação

Após a obtenção das linhas de tendência, procede-se ao cálculo da velocidade máxima de degradação, que é representada pela derivada máxima. Retornando ao exemplo dado no ponto anterior, vai-se considerar três das curvas

obtidas: a polinomial, a 1ª e a 2ª aproximação da exponencial expressa pela equação 22.

A linha de tendência polinomial é representada pela seguinte expressão:

$$y = -1,1967x^3 + 63,161x^2 - 984,01x + 8624,3$$

que, derivando, origina a seguinte expressão para a velocidade de degradação:

$$v = -3 \times 1,1967 x^2 + 2 \times 63,161x - 984,01$$

Para o valor do intervalo de tempo a substituir na equação anterior, considerou-se que a derivada máxima ocorre nas primeiras 5 horas. Substituindo este valor na expressão (tendo cuidado de fazer o módulo, pois logicamente não se poderão obter velocidades negativas) obtem-se o valor de 442.1525 mg CQO. L<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>. Para reforçar a importância da escolha do intervalo de tempo, repare-se que escolhendo um intervalo de tempo de 10 horas, o intervalo de tempo onde ocorre a grande maioria do processo de degradação, o valor obtido seria de 79.8 mg CQO. L<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>. Verifica-se que este é um valor médio, dado a velocidade variar durante o tempo de operação de 10 horas.

Finalmente calcula-se a velocidade específica, dividindo o valor obtido atrás pela concentração de biomassa. Assim, para o intervalo de tempo t=5h:

$$v_{\text{esp}} (t=5) = 0,02212 \text{ mg CQO. mgSSV}^{-1}. \text{ h}^{-1}$$

E, para o intervalo de tempo t=10h:

$$v_{\text{esp}} (t=10) = 0,00399 \text{ mg CQO. mgSSV}^{-1}. \text{ h}^{-1}$$

Outra hipótese para encontrar a velocidade específica é recorrer-se à 1ª aproximação exponencial obtida no ponto anterior. A expressão que representa a degradação do substrato é a seguinte:

$$y = 4447,85579 + 4675,34126 \exp\left(-\frac{x}{2,44106}\right)$$

e a velocidade, derivando a expressão anterior:

$$v = \left| \left(-\frac{1}{2,44106}\right) 4675,34126 \exp\left(-\frac{x}{2,44106}\right) \right|$$

A partir desta última expressão, e optando pelos valores de intervalo de tempo já considerados para a polinomial, os resultados para os diferentes intervalos de tempo escolhidos são os seguintes:

$$v_{(t=5)} = 246,987 \text{ mg CQO. L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v_{\text{esp}}(t=5) = 0,01235 \text{ mg CQO. mgSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v_{(t=10)} = 31,850 \text{ mg CQO. L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v_{\text{esp}}(t=10) = 0,00159 \text{ mg CQO. mgSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

Usando o mesmo método, a expressão da degradação do substrato para a 2ª aproximação é a seguinte:

$$y = 4408,27914 + 3773,9259 \exp\left(-\frac{x}{3,19101}\right)$$

e a velocidade, derivando a expressão anterior:

$$v = \left| \left(-\frac{1}{3,19101}\right) 3773,9259 \exp\left(-\frac{x}{3,19101}\right) \right|$$

Usando os valores para o intervalo de tempo indicados, as velocidades de degradação calculadas através da 2ª aproximação são os seguintes:

$$v_{(t=5)} = 246,813 \text{ mg CQO. L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v_{\text{esp } (t=5)} = 0,01234 \text{ mg CQO. mgSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v_{(t=10)} = 51,508 \text{ mg CQO. L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$v_{\text{esp } (t=10)} = 0,00258 \text{ mg CQO. mgSSV}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

Na Tabela 6 estão representados os vários valores obtidos para a velocidade específica máxima, de acordo com a expressão usada e o intervalo de tempo escolhido:

**Tabela 6** – Valores da velocidade específica, para cada ajuste.

		t (h)	$v_{\text{esp}}$ (mg CQO. mgSSV <sup>-1</sup> . h <sup>-1</sup> )
<b>Polinomial</b>		5	0,02212
		10	0,00399
<b>Exponencial</b>	<b>1ª aproximação</b>	5	0,01235
		10	0,00159
	<b>2ª aproximação</b>	5	0,01234
		10	0,00258

Como se observa na tabela 6, confirma-se que a aproximação escolhida para obter uma linha de tendência, bem como o intervalo de tempo escolhido para calcular a derivada, afectam os resultados obtidos. No entanto, é um facto que a variável mais sensível, neste caso, é o intervalo de tempo escolhido, o que se observa pelo facto de a diferença entre valores com tempos diferentes para a mesma aproximação ser bastante maior do que a diferença entre valores com diferentes expressões mas com o mesmo intervalo de tempo. Assim, apesar de ter de haver uma decisão coerente quanto ao tipo de aproximação a aplicar, é de primeira importância ter atenção ao intervalo de tempo escolhido para o cálculo da derivada.

Na Tabela 7 estão representados os valores de velocidade específica obtidos para cada ensaio. É de referir que nem todos os ensaios representados na matriz experimental produziram valores coerentes de velocidade, o que como já foi referido se pode dever, entre outros factores, a erros laboratoriais.

**Tabela 7 – Velocidades específicas obtidas para cada ensaio.**

S mg CQO/L	$V_{esp}$ (mg CQO/mg SSV.h)							
	Biomassa Não Adaptada				Biomassa Adaptada			
	X = 5000 mg SSV/L	X= 10000 mg SSV/L	X=13000 mg SSV/L	X=20000 mg SSV/L	X = 1000 mg SSV/L	X= 3000 mg SSV/L	X=5000 mg SSV/L	X=10000 mg SSV/L
0	0	0	0	0	0	0	0	0
500					0,0061	0,0113		
1000	0,001		0,0007		0,0124		0,009	
2000	0,0027				0,0193	0,0236		
5000	0,0053	0,0042	0,0047	0,0007				
4000					0,0363			
5000					0,04		0,022	0,0065
9000						0,0417		
10000	0,01	0,0074	0,007	0,0038			0,0278	0,0099
12000						0,0456		
15000	0,0144	0,0099	0,0078	0,0046		0,0484	0,0326	0,0125
20000	0,0181		0,0093	0,0082		0,0564	0,0332	0,0152
25000	0,0195	0,0122	0,0096			0,0503	0,0336	0,0158
30000	0,0233	0,0126	0,01	0,005		0,0524	0,034	0,0147
40000	0,0262							

Pode-se desde já observar que, para a mesma concentração inicial de biomassa, a velocidade de degradação do substrato aumenta com a concentração inicial do mesmo, para a maioria dos ensaios. Para os valores mais elevados de biomassa verifica-se uma tendência de redução para concentrações de substrato elevadas, o que indica que haverá uma inibição devida à concentração de substrato.

Comparando as colunas para os dois tipos de biomassa, por exemplo para  $X=5000\text{mgSSV/L}$  em cada tipo, as velocidades específicas de degradação da biomassa adaptada ( $0,009 < v_{esp} < 0,034$ ) são superiores às da não adaptada ( $0,001 < v_{esp} < 0,026$ ). Para cada tipo de biomassa (adaptada e não adaptada), as velocidades específicas de degradação do substrato diminuem com o aumento da quantidade de biomassa (aumento de X). Confirma-se assim a tendência da biomassa passar por uma fase de adaptação, atingindo maior eficácia na degradação da matéria orgânica após essa fase.

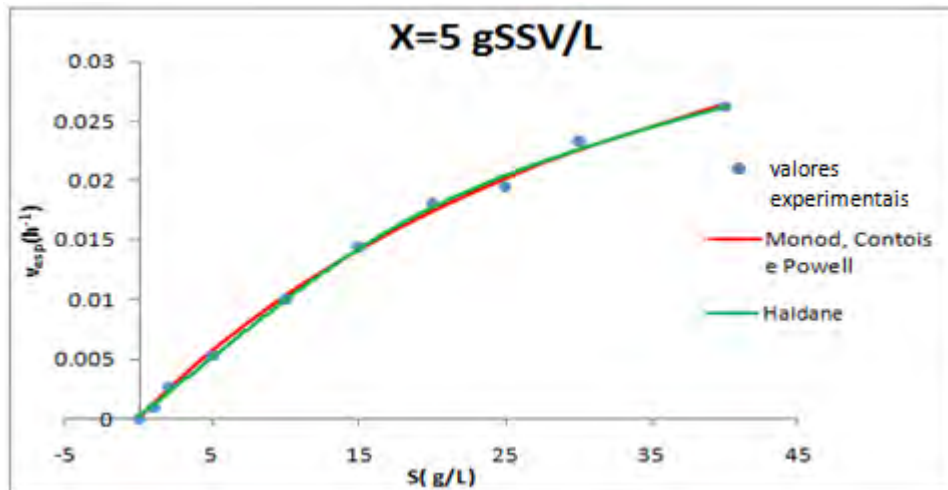
## **4.2. Aplicação dos modelos cinéticos**

Após o cálculo das velocidades máximas de degradação para cada ensaio representado na matriz experimental, procedeu-se à aplicação dos modelos cinéticos abordados anteriormente. Para isso, recorreu-se ao *software Scientist*<sup>®</sup>, no qual foram modelados os vários conjuntos de dados referentes a diferentes valores de S para o mesmo valor de X, através do processo apresentado na metodologia.

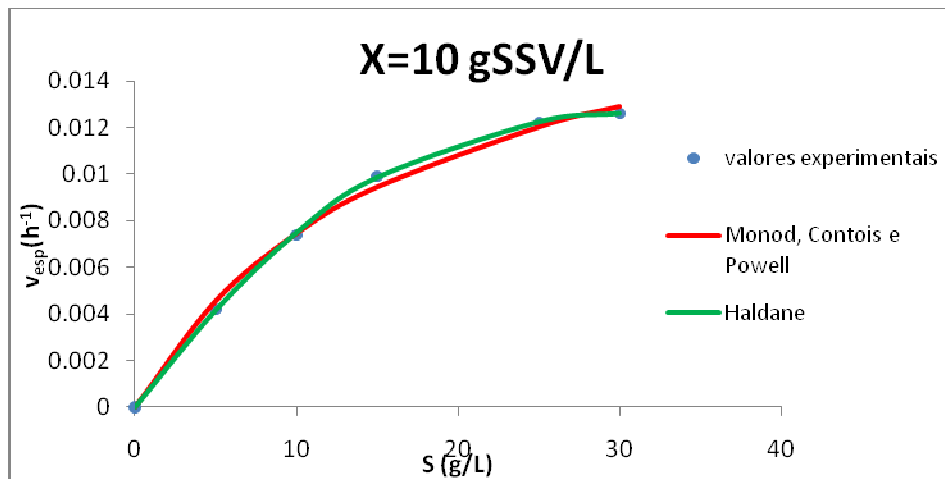
Procedeu-se da mesma maneira para todos os ensaios, primeiro para a biomassa não adaptada e depois para a adaptada, aplicando-se os vários modelos cinéticos referidos anteriormente. Os resultados encontram-se representados a seguir, primeiro para a biomassa não adaptada e depois para a biomassa adaptada.

### **4.2.1. Biomassa não adaptada**

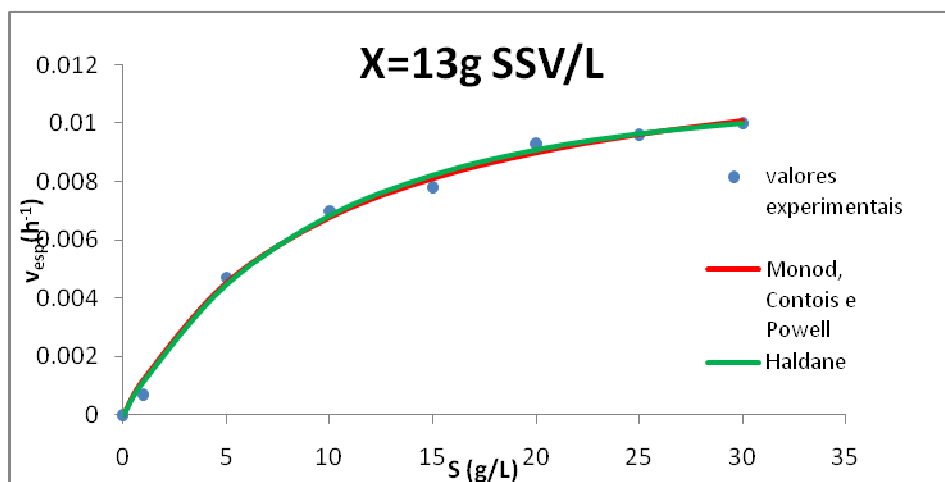
Através do método indicado na metodologia, ajustando os dados das velocidades máximas de degradação em função da concentração de substrato, com recurso ao *software Scientist*<sup>®</sup>, foram obtidas as constantes cinéticas referentes a cada modelo aplicado. As curvas obtidas para cada modelo testado e para a biomassa não adaptada estão representadas nas Figuras 12 a 15. Os pontos a azul representam os valores da velocidade específica de degradação em função da concentração de substrato obtidos experimentalmente. Os modelos escolhidos para ajuste foram os modelos de Monod, Contois, Powell e Haldane. Foram obtidos 4 gráficos, cada um para uma quantidade de biomassa diferente (5, 10, 13 e 20 g SSV/L).



**Figura 12** – Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada ( $X=5gSSV/L$ ).

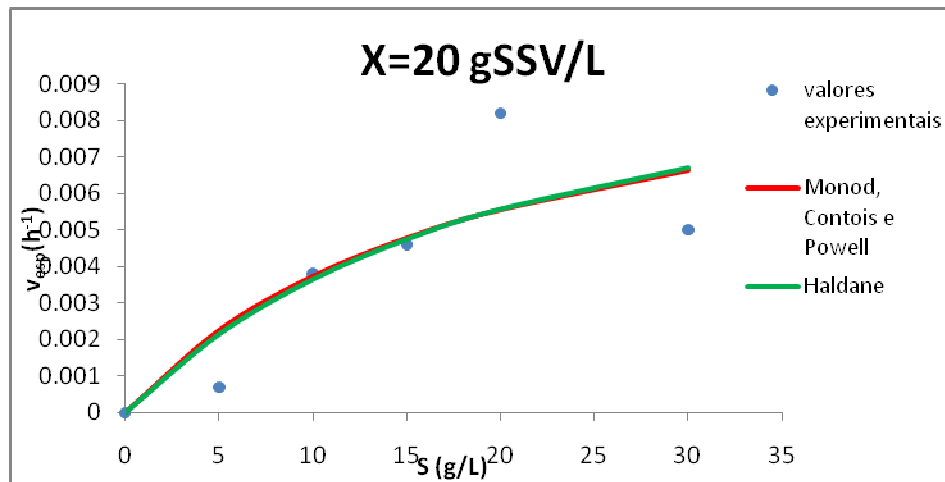


**Figura 13** - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada ( $X=10gSSV/L$ ).



**Figura 14** - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada ( $X=13gSSV/L$ ).





**Figura 15** - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada ( $X=20gSSV/L$ )

É de referir que o modelo de Monod, o modelo de Contois e o modelo de Powell produziram a mesma curva em todos os ensaios. Os valores das velocidades máximas de degradação de substrato obtidos para estes três modelos são iguais, como se verifica na Tabela 8.

Observando os gráficos das Figuras 12 a 15, os quatro modelos parecem todos produzir um ajuste muito satisfatório, sendo apenas visível uma pequena diferença entre eles, para  $X=10gSSV/L$  e para o modelo de Haldane, que produz uma curva que aparentemente acompanha melhor a evolução dos dados experimentais do que os outros três modelos. No entanto, não se verificam grandes diferenças entre as curvas referentes aos vários modelos estudados, o que significa que não se verificaram problemas de inibição ou de resistência à transferência de massa nas condições estudadas.

Os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste de cada modelo estão representados na Tabela 8. Esta tabela contém também o valor de  $r^2$ , que nos permite aferir a qualidade do ajuste. Verifica-se que este valor é bastante bom para todos os modelos e para as quantidades de biomassa de 5, 10 e 13gSSV/L ( $0.99861 < r^2 < 0.99998$ ). Para a quantidade de biomassa mais elevada, de 20gSSV/L, este valor é mais baixo mas ainda assim elevado ( $0.90557 < r^2 < 0.90663$ ).

**Tabela 8** - Valores obtidos para os parâmetros cinéticos e  $r^2$ , para a biomassa não adaptada.

<b>X</b> (mgSSV/L)	<b>Modelo</b>	<b><math>v_{max}</math></b> ( $h^{-1}$ )	<b>Ks</b> (mgCQO/L)	<b>K</b> (mgCQO/L)	<b>Ki</b> (mgCQO/L)	<b>H</b> (mgCQO/L)	<b><math>r^2</math></b>
<b>5000</b>	<b>MONOD</b>	0,0553	43362				0,99913
	<b>CONTOIS</b>	0,0553		8,6724			0,99913
	<b>POWELL</b>	0,0553	21685			21677	0,99913
	<b>HALDANE</b>	0,0859	73154		9,01E+04		0,99926
<b>10000</b>	<b>MONOD</b>	0,0204	17311				0,99904
	<b>CONTOIS</b>	0,0204		1,7311			0,99904
	<b>POWELL</b>	0,0204	8656			8656	0,99904
	<b>HALDANE</b>	0,0830	92652		1,20E+05		0,99998
<b>13000</b>	<b>MONOD</b>	0,0134	9702				0,99861
	<b>CONTOIS</b>	0,0134		0,74632			0,99861
	<b>POWELL</b>	0,0134	4825.5			4887	0,99861
	<b>HALDANE</b>	0,0154	12147		2,12E+05		0,99872
<b>20000</b>	<b>MONOD</b>	0,0108	19099				0,90557
	<b>CONTOIS</b>	0,0108		0,95493			0,90557
	<b>POWELL</b>	0,0108	14644			4442	0,90557
	<b>HALDANE</b>	0,0124	23777		5,36E+05		0,90663

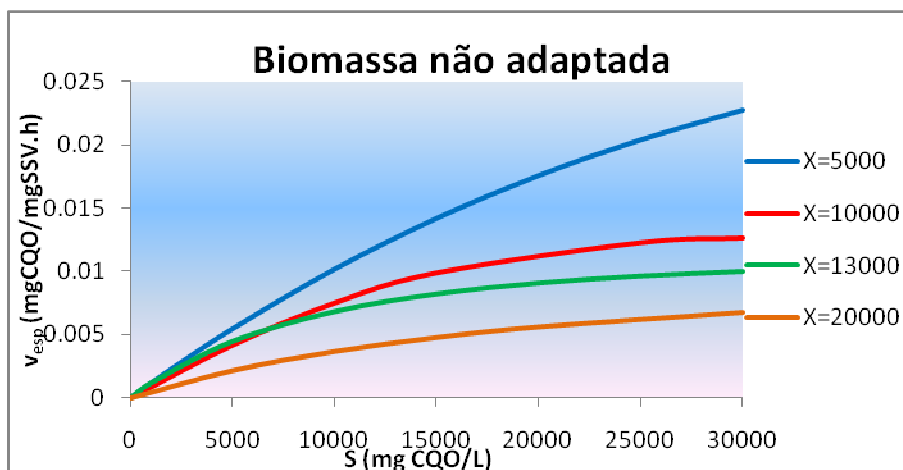
Os valores de  $r^2$  são iguais para os ajustes com o modelo de Monod, de Contois e de Powell como seria de esperar dado terem sido obtidas as mesmas curvas. O modelo de Haldane foi sempre aquele que produz um valor de  $r^2$  mais próximo da unidade, ainda que não muito diferente. Pode-se desde já concluir que o modelo de Haldane é o que melhor se ajusta a todos os dados experimentais, e assim, o que melhor descreve a evolução da degradação anaeróbia do efluente em causa em termos cinéticos. Porém, como já foi referido, as diferenças entre os vários modelos não são muito relevantes, o que indica que as alterações ao modelo de Monod impostas pelos outros modelos, na forma de inibições ou resistências à transferência de massa, não terão sido significativas, ou seja, as inibições não ocorreram ou pelo menos não foram relevantes nas condições de obtenção dos dados laboratoriais.

O modelo de Haldane é o que produz os valores mais elevados de  $K_s$ , e também o que produz os valores mais elevados de velocidade específica máxima de degradação do substrato.

Na Tabela 9 apresentam-se apenas os valores para os parâmetros cinéticos obtidos através do modelo de Haldane para uma melhor comparação entre os ensaios. Verifica-se um decréscimo da velocidade máxima de degradação de substrato com o aumento da concentração inicial de biomassa (passa de 0,0859 para 0,0124h<sup>-1</sup>). O efeito do aumento da concentração de biomassa na velocidade de degradação do substrato verifica-se também na Figura 16, na qual se representam as curvas cinéticas obtidas com o modelo de Haldane e referentes a cada concentração de biomassa não adaptada. Verifica-se que a velocidade de degradação diminui com o aumento da concentração de biomassa.

**Tabela 9** - Valores obtidos através do ajuste com o modelo de Haldane, para a biomassa não adaptada.

X (mg SSV/L)	$V_{esp,max}$ (h <sup>-1</sup> )	$K_s$ (mgCQO/L)	$K_i$ (mgCQO/L)	$r^2$
5000	0,0859	73154	9,01E+04	0,99926
10000	0,0830	92700	1,20E+05	0,99998
13000	0,0154	12147	2,12E+05	0,99872
20000	0,0124	23800	5,36E+05	0,90663



**Figura 16** - Curvas cinéticas para o modelo de Haldane, para a biomassa não adaptada.

O valor de  $K_i$  é bastante elevado em todos os ensaios ( $9,01E+04$  a  $5,36E+05$  mgCQO/L), o que indica que não houve muita inibição pelo substrato nas condições experimentais testadas e para o caso da biomassa não adaptada.

Ao contrário do que acontece para um substrato não inibitório, a velocidade específica máxima de degradação não é um valor atingível na prática. Assim, foram calculados os valores observáveis para a degradação de substrato máxima na presença de inibição ( $v_m$ ) e para a concentração de substrato á qual se observa esse valor ( $S_m$ ). A Tabela 10 mostra os valores desses parâmetros obtidos para os vários ensaios e para a biomassa não adaptada, em comparação com os valores de velocidade específica máxima de degradação ( $v_{esp,max}$ ) sem inibição.

**Tabela 10** – Valores de  $S_m$ ,  $v_m$  e  $v_{esp,max}$  referentes à biomassa não adaptada, para os vários ensaios.

	<b>X</b> (mgSSV/L)	<b><math>S_m</math></b> (mgCQO/L)	<b><math>v_m</math></b> (h <sup>-1</sup> )	<b><math>v_{esp,max}</math></b> (h <sup>-1</sup> )
<b>Biomassa não adaptada</b>	<b>5000</b>	81195	0,0327	0,0859
	<b>10000</b>	105470	0,0326	0,0830
	<b>13000</b>	50746	0,0138	0,0154
	<b>20000</b>	112910	0,0114	0,0124

Observa-se na Tabela 10 que as velocidades máximas de degradação na presença de inibição ( $v_m$ ) são sempre inferiores às velocidades máximas de degradação sem inibição ( $v_{esp,max}$ ) o que seria de esperar uma vez que, como foi referido anteriormente, a inibição provoca um decréscimo da velocidade máxima de degradação do substrato. Assim verifica-se que a velocidade máxima observada atingiu aproximadamente 40% da velocidade específica máxima sem inibição, para os ensaios em que  $X=5000$  e  $X=10000$ mgSSV/L. Nos restantes ensaios a diferença entre a velocidade máxima observada e a velocidade máxima sem inibição foi bastante menor.

#### 4.2.2. Biomassa adaptada

Seguindo o mesmo método referido no ponto anterior, as curvas obtidas para cada modelo testado e referentes à biomassa adaptada estão representadas nas Figuras 17 a 20. Os modelos escolhidos para ajuste foram os mesmos que os utilizados para a biomassa não adaptada, tendo sido obtidos 4 gráficos, cada uma para uma quantidade de biomassa diferente (1, 3, 5 e 10 gSSV/L).

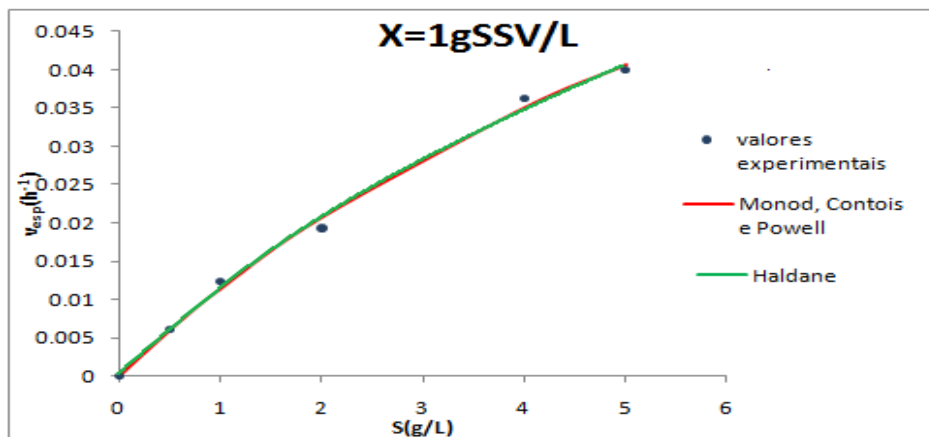


Figura 17 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa adaptada (X=1gSSV/L).

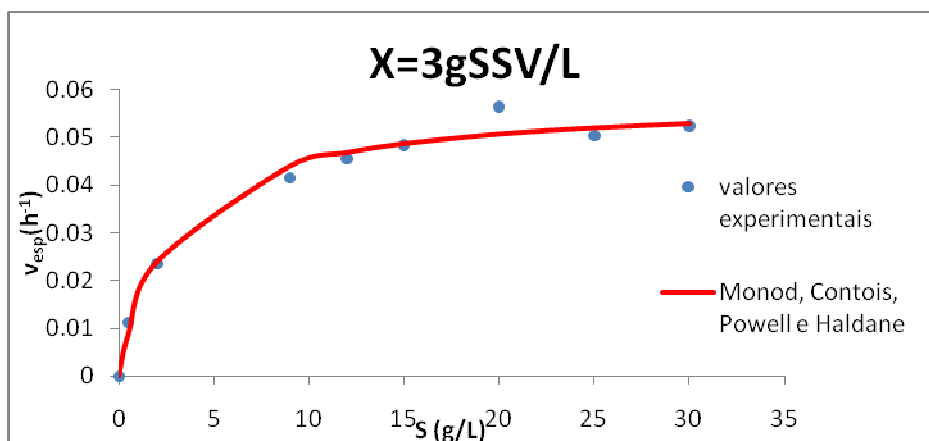


Figura 18 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa adaptada (X=3gSSV/L).

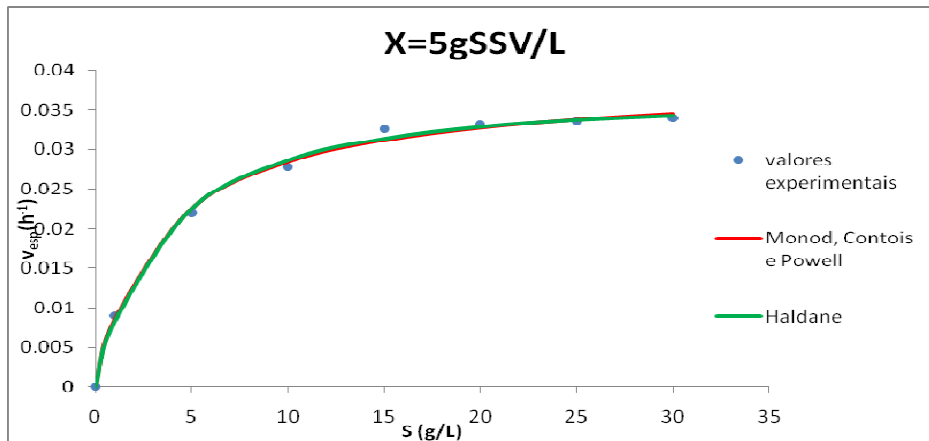


Figura 19 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa adaptada ( $X=5gSSV/L$ ).

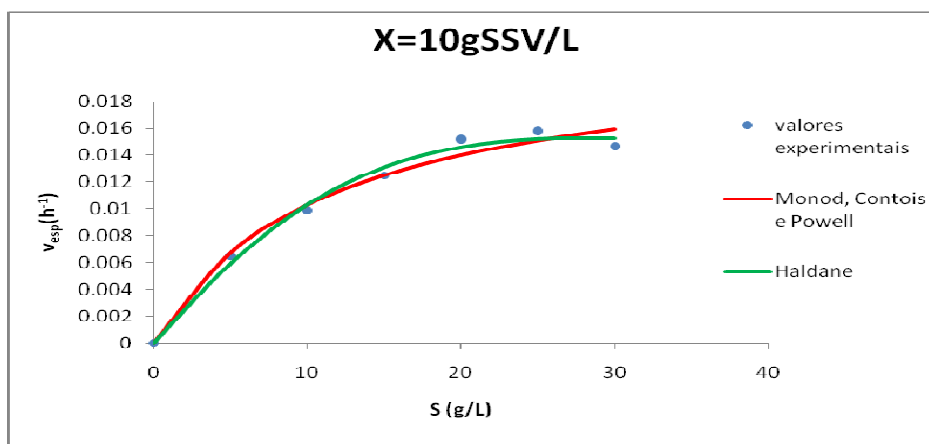


Figura 20 - Curvas cinéticas obtidas para a biomassa não adaptada ( $X=10gSSV/L$ ).

Mais uma vez, os modelos de Monod, Contois e Powell produzem as mesmas curvas em todos os ensaios. No caso da concentração inicial de biomassa ser  $3gSSV/L$ , todos os modelos produzem as mesmas curvas.

Apesar de todos os modelos produzirem um ajuste muito satisfatório, para  $X=10gSSV/L$  é visível o melhor ajuste do modelo de Haldane relativamente aos outros. A melhor qualidade do ajuste usando o modelo de Haldane é mais uma vez comprovada através dos valores de  $r^2$  obtidos, como se pode verificar na Tabela 11. Esta tabela representa todos os valores obtidos para os diferentes parâmetros cinéticos e para os modelos testados.

Verifica-se que o valor de  $r^2$  é bastante bom para todos os modelos e para todas as quantidades de biomassa ( $0,99636 < r^2 < 0,99943$ ).

**Tabela 11** - Valores obtidos para os parâmetros cinéticos e  $r^2$ , para a biomassa adaptada.

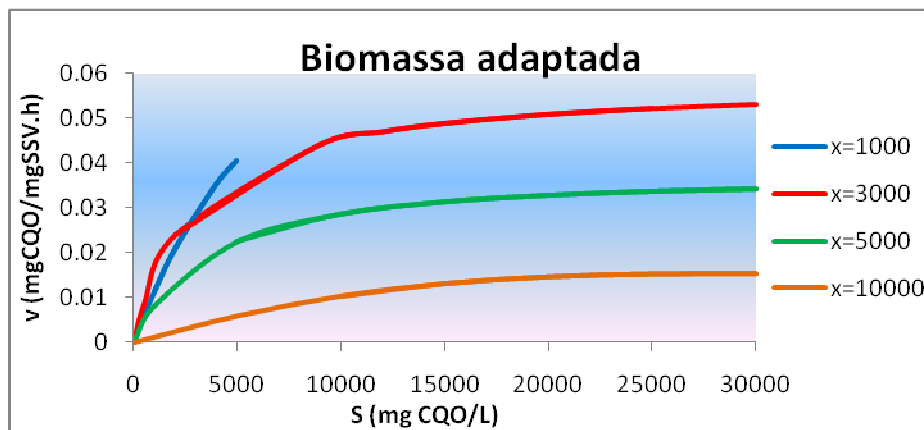
X (mgSSV/L)	Modelo	$v_{max}$ ( $h^{-1}$ )	$K_s$ (mgCQO/L)	K (mgCQO/L)	$K_i$ (mgCQO/L)	H (mgCQO/L)	$r^2$
1000	MONOD	0,1129	8885				0,99857
	CONTOIS	0,1129		8,8845			0,99857
	POWELL	0,1129	4182			4703	0,99857
	HALDANE	0,1552	12686		1,71E+04		0,99859
3000	MONOD	0,0580	2860				0,99673
	CONTOIS	0,0580		0,9534			0,99673
	POWELL	0,0580	1430			1430	0,99673
	HALDANE	0,0580	2860		1,31E+19		0,99680
5000	MONOD	0,0387	3564				0,99940
	CONTOIS	0,0387		0,7128			0,99940
	POWELL	0,0387	1782			1782	0,99940
	HALDANE	0,0403	3900		6,75E+05		0,99943
10000	MONOD	0,0220	11333				0,99636
	CONTOIS	0,0220		1,1333			0,99636
	POWELL	0,0220	5673			5659	0,99636
	HALDANE	0,0978	75205		1,03E+05		0,99812

Tal como o verificado para a biomassa não adaptada, existe um ajuste melhor com o modelo de Haldane, patente num valor de  $r^2$  mais próximo da unidade. O modelo de Haldane é novamente o que produz os valores mais elevados de  $K_s$ , e também o que produz os valores mais elevados de velocidade específica máxima de degradação do substrato. Os valores para os parâmetros cinéticos obtidos através deste modelo estão representados na Tabela 12. Mais uma vez, verifica-se a tendência do decréscimo da velocidade máxima de degradação com o aumento da concentração inicial de biomassa (passa de 0,1552 para 0,0978  $h^{-1}$ ). Este facto só não se aplica ao valor obtido para  $X=10000$ mgSSV/L, de 0,0978 $h^{-1}$ , em relação aos dois anteriores (para  $X=3000$  e  $X=5000$ mgSSV/L), o que se pode dever a erros anteriores de cálculo.

As curvas cinéticas para o modelo de Haldane estão apresentadas na Figura 21. Mais uma vez se observa a diminuição da velocidade de degradação com o aumento da concentração inicial de biomassa.

**Tabela 12** - Valores obtidos através do ajuste com o modelo de Haldane, para a biomassa adaptada.

X (mg SSV/L)	$V_{esp,max}$ (h <sup>-1</sup> )	$K_s$ (mgCQO/L)	$K_i$ (mgCQO/L)	$r^2$
1000	0,1552	12686	1,71E+04	0,99812
3000	0,0580	2860	1,31E+19	0,99680
5000	0,0403	3900	6,75E+05	0,99943
10000	0,0978	75205	1,03E+05	0,99859



**Figura 21** - Curvas cinéticas para o modelo de Haldane, para a biomassa adaptada.

Tal como na biomassa não adaptada, valor de  $K_i$  é sempre bastante elevado (1,71E+04 a 1,31E+19mgCQO/L), o que mostra que não há inibição pelo substrato nas condições experimentais testadas e para o caso da biomassa adaptada.

Tal como para a biomassa não adaptada, foram calculados os valores observáveis para a degradação de substrato máxima na presença de inibição ( $v_m$ ) e para a concentração de substrato á qual se observa esse valor ( $S_m$ ). A Tabela 13 mostra os valores desses parâmetros obtidos para os vários ensaios e para a biomassa adaptada, em comparação com os valores de velocidade específica de degradação sem inibição ( $v_{esp, max}$ ).



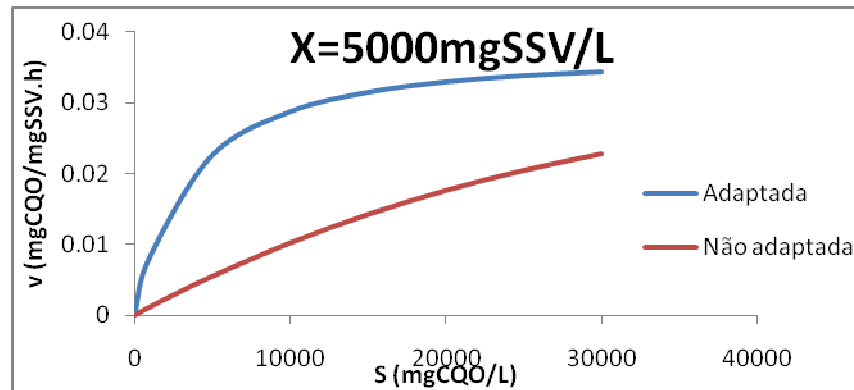
**Tabela 13** - Valores de  $S_m$ ,  $v_m$  e  $v_{esp,max}$  referentes à biomassa adaptada, para os vários ensaios.

	<b>X</b> (mgSSV/L)	<b><math>S_m</math></b> (mgCQO/L)	<b><math>v_m</math></b> (h <sup>-1</sup> )	<b><math>V_{esp,max}</math></b> (h <sup>-1</sup> )
<b>Biomassa adaptada</b>	<b>1000</b>	14729	0,0625	0,1552
	<b>3000</b>	1,94E+11	0,0580	0,0580
	<b>5000</b>	51305	0,0398	0,0403
	<b>10000</b>	88012	0,0397	0,0978

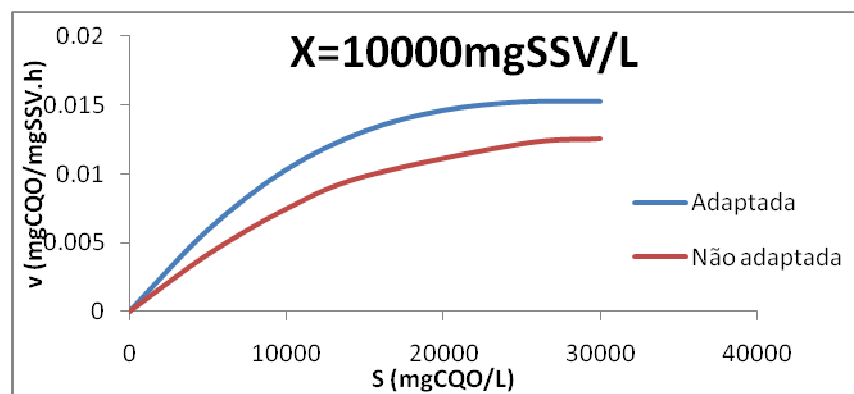
Tal como aconteceu para a biomassa não adaptada, observa-se na Tabela 13 que as velocidades máximas de degradação na presença de inibição ( $v_m$ ) são sempre inferiores às velocidades máximas de degradação sem inibição ( $v_{esp,max}$ ) o que confirma o efeito de decréscimo da velocidade de degradação provocado pela presença de inibição. Isto apenas não ocorre para o caso de  $X=3000\text{mgSSV/L}$ , em que os valores são iguais. Como este ensaio produziu um valor muito elevado de  $S_m$  em relação aos outros, poderá ter ocorrido um erro de cálculo, pois normalmente a velocidade máxima de degradação na presença de inibição é sempre inferior ao valor observado quando não há inibição, como já foi referido. Assim, verifica-se que as velocidades específicas observadas atingiram aproximadamente 40% das velocidades específicas sem inibição, para os ensaios em que  $X=1000$  e  $X=10000\text{mgSSV/L}$ , sendo a diferença entre estas velocidades bastante menor para os outros ensaios, sendo que para  $X=3000\text{mgSSV/L}$ , a diferença é nula.

#### **4.2.3. Comparação entre biomassa não adaptada e adaptada**

A comparação do comportamento do processo biológico para os tipos de biomassa pode-se fazer comparando as curvas cinéticas do modelo de Haldane obtidas para ambas, em ensaios com a mesma concentração de biomassa, o que está representado nas figuras 22 e 23.



**Figura 22** – Curvas cinéticas do modelo de Haldane, para X=5000.



**Figura 23** – Curvas cinéticas do modelo de Haldane, para X=10000.

Verifica-se que as velocidades de degradação do substrato são maiores no caso da biomassa adaptada, o que supõe o efeito positivo da adaptação da biomassa ao substrato. Este efeito pode-se comprovar igualmente pelo facto da gama de velocidades máximas de degradação, obtidas através do modelo de Haldane, para a biomassa não adaptada ( $0,0124 < v_{\text{esp,max}} < 0,0859 \text{ h}^{-1}$ ) ser inferior à gama para a biomassa adaptada ( $0,0403 < v_{\text{esp,max}} < 0,1552 \text{ h}^{-1}$ ).

Os valores de  $K_i$  foram geralmente superiores para a biomassa adaptada e para o mesmo valor de biomassa. Sabendo que quanto maior for este valor menos significativa é a inibição inerente ao próprio substrato, conclui-se ter havido uma menor inibição do processo de degradação anaeróbia quando se utiliza a biomassa adaptada ao substrato. No entanto, os valores de  $K_i$  foram sempre bastante elevados, quando comparados com outros estudos efectuados. Por exemplo, em Seagren et al (2003) foram obtidos valores de  $K_i$  bastante inferiores

( $24 < K_i < 172 \text{ mgCQO/L}$ ). A gama de valores de  $K_i$  obtidos para a biomassa não adaptada ( $9,01\text{E}+04 < K_i < 5,36\text{E}+05 \text{ mgCQO/L}$ ) foi inferior à obtida para a biomassa adaptada ( $1,71\text{E}+04 < K_i < 1,31\text{E}+19 \text{ mgCQO/L}$ ), o que confirma o efeito de adaptação da biomassa ao substrato.

Assim, pode-se analisar de uma maneira global os valores  $v_{\text{max}}$  e  $K_s$ , comparando-os com valores obtidos em estudos anteriores. Na Tabela 14 apresentam-se alguns valores bibliográficos.

**Tabela 14** – Valores bibliográficos para os parâmetros cinéticos  $v_{\text{max}}$  e  $K_s$ .

Referência	Substrato	$K_s$ (mgCQO/L)	$v_{\text{esp,max}}$ ( $\text{h}^{-1}$ )
Rosa et al, 2008	Efluente láctico	53051	0,482
Najafpour et al, 2009	Efluente láctico	8594	-
Nadais, 2001	Efluente láctico	7700-19000	0,025-0,092
Tramseket al, 2006	Água residual industrial	1682	0,066
Ahn et al, 2006	Processamento de amido	25	0,13
Este estudo (biomassa não adaptada)	Leite meio gordo	8656-92652	0,0108-0,0859
Este estudo (biomassa adaptada)	Leite meio gordo	1430-75205	0,0220-0,1552

A gama de velocidades máximas de degradação obtida no presente trabalho ( $0.0108 < v_{\text{esp,max}} < 0.1552 \text{ h}^{-1}$ ) abrange os valores obtidos na generalidade, mas é inferior ao valor obtido em Rosa et al (2008), o que se poderá dever ao facto de a biomassa estar mais adaptada ao substrato.

Os valores de  $K_s$  obtidos neste trabalho ( $1430 < K_s < 92652 \text{ mgCQO/L}$ ) encontram-se perto da gama dos valores bibliográficos presentes na Tabela 14. Segundo Nadais (2001), os valores elevados de  $K_s$  podem indicar limitações de transferência de massa devidas à natureza complexa do substrato, que

geralmente afectam mais processos em reactores descontínuos (como é o caso do presente trabalho) do que em reactores contínuos. Observa-se na Tabela 14 que a gama de valores de  $K_s$  é mais elevada na biomassa não adaptada do que na adaptada, o que indica que as limitações de transferência de massa fazem-se sentir mais na biomassa não adaptada ao substrato.

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho consistiu na análise cinética da degradação anaeróbia de um efluente láctico. Esta análise baseou-se em dados laboratoriais já existentes obtidos na degradação de um substrato sintético constituído por leite meio gordo, simulando um efluente típico de uma indústria de lacticínios.

A obtenção das velocidades específicas de degradação revelou-se bastante trabalhosa, devido aos dados da concentração de substrato em função do tempo apresentarem bastante variabilidade. É de referir que é bastante importante proceder a uma escolha atenta e coerente, quer para a linha de tendência dos valores de concentração de substrato em função do tempo, quer para a escolha de um intervalo de tempo adequado, para a obtenção da velocidade máxima de degradação.

Os valores da velocidade específica de degradação de substrato decresceram com o aumento da concentração de microorganismos, o que permite concluir que o aumento da concentração de microorganismos provoca um efeito de decréscimo da velocidade específica máxima de degradação do substrato.

O modelo de Haldane foi aquele que produziu um melhor ajuste dos dados experimentais, traduzido por um valor de  $r^2$  mais próximo de 1 ( $0,90663 < r^2 < 0,99998$ ), logo é aquele que melhor descreve a cinética de degradação anaeróbia do efluente em causa. Os valores do coeficiente de inibição do modelo de Haldane,  $K_i$ , foram sempre bastante elevados ( $1,71E+04 < K_i < 1,31E+19 \text{ mgCQO/L}$ ), o que indica que a inibição devida ao próprio substrato não foi muito significativa.

Verificou-se que a biomassa adaptada desenvolveu uma maior resistência à presença de substâncias potencialmente inibidoras presentes no leite, traduzido por valores mais elevados de velocidade específica máxima de degradação ( $0,0108 < v_{\text{esp,max}} < 0,0859 \text{ h}^{-1}$ ) quando comparados com os valores obtidos para a biomassa não adaptada ( $0,0220 < v_{\text{esp,max}} < 0,1552 \text{ h}^{-1}$ ) .

Os valores de  $K_s$ , obtidos para os vários modelos são bastante elevados ( $1430 < K_s < 92652 \text{ mgCQO/L}$ ), o que traduz a presença de substâncias complexas no substrato a tratar.

Verificou-se ainda, através do modelo de Haldane, que existe uma concentração máxima de substrato, a partir da qual se dá um decréscimo da velocidade específica de degradação. As velocidades máximas observadas correspondentes a essa concentração de substrato são, logicamente, menores do que as velocidades máximas que se verificariam se não houvesse inibição. A gama de velocidades máximas observadas para a biomassa adaptada ( $0,0397 < v_m < 0,0625 \text{ h}^{-1}$ ) é maior do que a gama para a biomassa não adaptada ( $0,0114 < v_m < 0,0327 \text{ h}^{-1}$ ), o que mais uma vez confirma a existência de adaptação da biomassa ao substrato.

## **BIBLIOGRAFIA**

Ahn, J. H., Lee, S. e Hwang, S., 2006. *Modeling and Biokinetics in Anaerobic Acidogenesis of Starch-Processing Wastewater to Acetic Acid*, Biotechnology Progress 20, 636-638.

Bhunia, P. e Ghangrekar, M. M., 2007. *Analysis, evaluation, and optimization of kinetic parameters for performance appraisal and design of UASB reactors*, Bioresource Technology 99, 2132–2140.

Cavaleiro, A., J., V., 1999. *Efeito de sobrecargas de ácido oleico na actividade de consórcios microbianos anaeróbios desenvolvidos em processos de leito fixo*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho.

Demirel, B. e Yenigün, O., 2006. *Changes in microbial ecology in an anaerobic reactor*, Bioresource Technology 97, 1201–1208.

Demirel, B., Yenigün, O. e Onay, T. T., 2005. *Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review*, Process Biochemistry 40, 2583–2595.

Foresti, E., Zaiat, M. e Vallero, M., 2006. *Anaerobic processes as the core technology for sustainable domestic wastewater treatment: Consolidated applications, new trends, perspectives, and challenges*, Bio/Technology 5, 3–19.

Hutňan, M., Mrafková, L., Drtil, M. e Derco, J., 1999. *Methanogenic and nonmethanogenic activity of granulated sludge in anaerobic baffled reactor*, Chemical Papers 53 (6), 374-378.

Jeppsson, U., 1996. *Modelling Aspects of Wastewater Treatment Processes*, Thesis, Department of Industrial Electrical Engineering and Automation (IEA), Lund Institute of Technology (LTH), Sweden.

Leal, M.C.M.R., Freire, D. M. G., Cammarota, M. C. e Sant'Anna Jr, G.L., 2006. *Effect of enzymatic hydrolysis on anaerobic treatment of dairy wastewater*, Process Biochemistry 41, 1173–1178.

Leitão, R. C., van Haandel, A.C., Zeeman, G. e Lettinga, G., 2005. *The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review*, Bioresource Technology 97, 1105–1118.

Linke, B., 2006. *Kinetic study of thermophilic anaerobic digestion of solid wastes from potato processing*, Biomass and Bioenergy 30, 892–896

Lundén, A., 2003. *Biogas Production. Anaerobic digestion of grains diluted in process water from a wastewater treatment plant*. Master of Science Thesis, Environmental Science Programme, Linköpings Universitet, Campus Norrköping, Norrköping, Sweden.

Mata-Alvarez, J., Macé, S. e Llabrés, P., 2000. *Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives*, Biological Technology 74, 3–16.

Monnet, F., 2003. *An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes*, Remade Scotland Report, Scotland.

Nadais, M. H. G., 2001. *Tratamento de efluentes de indústrias de lacticínios em reactores UASB com funcionamento intermitente*. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

Najafpour, G. D., Tajallipour, M., Komeili, M. e Mohammadi, M., 2009. *Kinetic model for an up-flow anaerobic packed bed bioreactor: Dairy wastewater treatment*, African Journal of Biotechnology 8 (15), 3590-3596.



Paramsothy, A., Wimalaweera, R., M., Basnayake, B., F., A. e Wijesinghe, D.,T.,N., 2004. *Optimizing Hydrolysis/ Acidogenesis Anaerobic Reactor with the Application of Microbial Reaction Kinetics*, Tropical Agricultural Research 16, 327-338.

Queen, A. S., 2006. *Simulador de reatores anaeróbios com base no ADM1*. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

Ribes, J., Keesman, K. e Spanjers, H., 2004. *Modelling anaerobic biomass growth kinetics with a substrate threshold concentration*, Water Research 38, 4502–4510.

Rosa, M. A., Peralta, J. M., Gilli, D. A. e Bosco, D. M., 2008. *Cinética de la Biodegradación de un Efluente Lácteo. Aplicación de Técnicas de Análisis de Datos para la Comparación de Modelos*, Información Tecnológica 19(4), 11-18.

Seagren, E. A., Kim, H. e Smets, B. F., 2003. *Identifiability and retrievability of unique parameters describing intrinsic Andrews kinetics*, Appl Microbiol Biotechnol 61, 314–322

Siles, J. A., Martín, M.A., Chica, A. e Borja, R., 2008. *Kinetic modeling of the anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange rind produced in orange juice manufacturing*, Chemical Engineering Journal 140, 145–156.

Tramšek, M., Goršek, A. e Glavič, P., 2006. *Methodology for determination of anaerobic digestion kinetics using a bench top digester*, Resources, Conservation and Recycling 51, 225-236.

UNEP and Danish Environmental Protection Agency, 2000, *Cleaner Production Assessment in Dairy Processing*.

Van Haandel, A.C. e Lettinga, G., 1994. *Anaerobic Sewage Treatment – A practical guide for regions with a hot climate*, John Wiley & Sons, UK.

Vavilin, V. A., Fernandez, B., Palatsi, J. e Flotats, X., 2008. *Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview*, Waste Management 28, 939–951.